



СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ЛЕКЦИЯ 8-9

ЛИТЕРАТУРА

КУРС АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

И. К. ЦИТОВИЧ



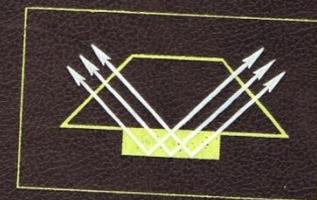
Другов Ю.С.
Родин А.А.



ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е.Н. ДОРОНОВА
Г.В. ПРОКОРОВА

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА



Высшее образование

В. П. Васильев

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КНИГА 2

Физико-химические
методы анализа

дрофа

СРЕДНЕЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

АКАДЕМИЯ

УЧЕБНИК



ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Книга 2

Методы
химического
анализа

ВЫСШАЯ ШКОЛА

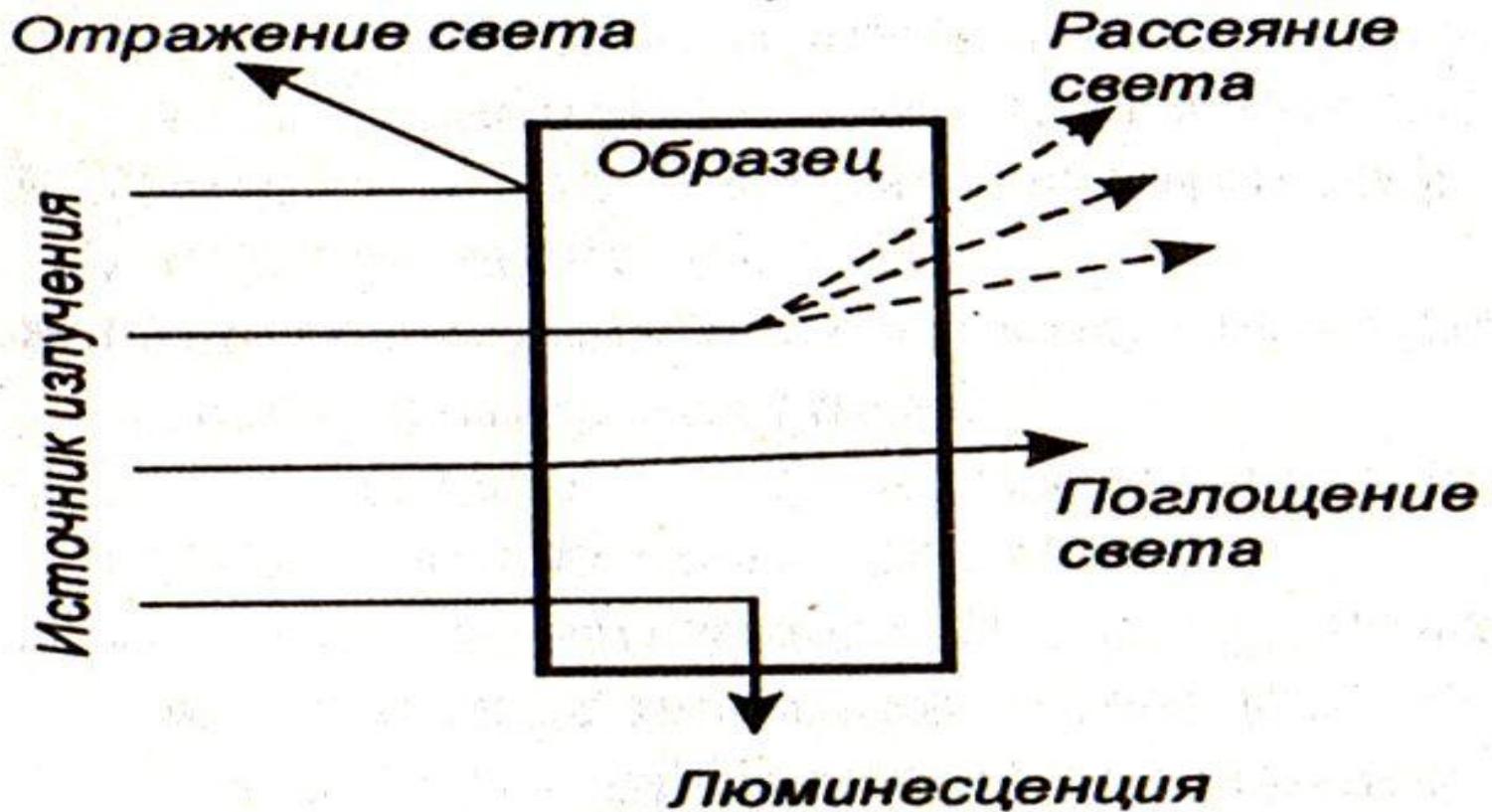
для техникумов

Е.А. Мухина

ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Спектроскопические методы. Теоретические основы

Спектроскопические методы основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом



Классификация спектроскопических методов

Что взаимодействует со светом:

- ❑ Атомная спектроскопия (атомы).
- ❑ Молекулярная спектроскопия (молекулы).

Что происходит со светом:

- ❖ Эмиссионные (испускание).
- ❖ Абсорбционные (поглощение).
- ❖ Люминесцентные (свечение).

Другие световые взаимодействия:

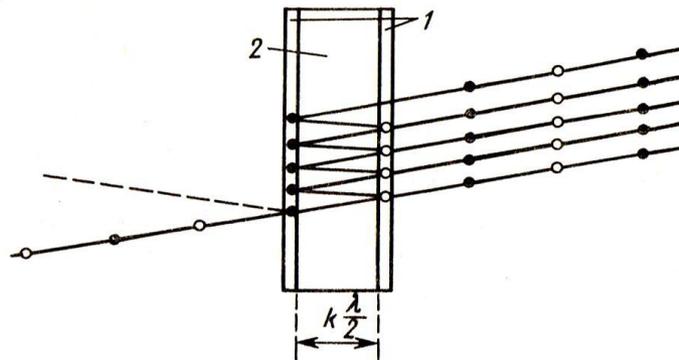
- Другие оптические методы (рассеивание, преломление, вращение и др.).

Основные узлы спектральных приборов

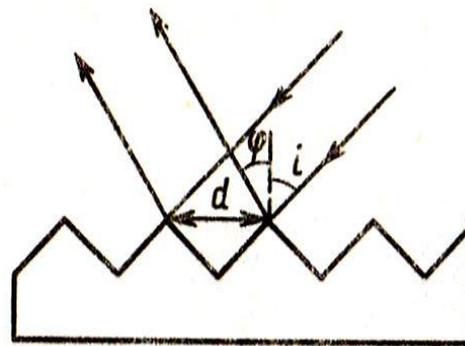
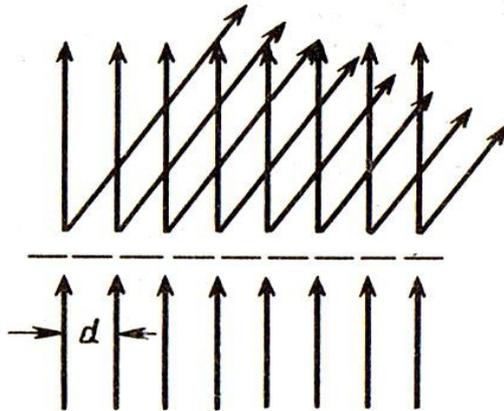
- **Источник излучения** (различные лампы).
- **Монохроматоры:**
 - ❖ **Бездисперсионные** (светофильтры):
 - абсорбционные;
 - интерференционные.
 - ❖ **Дисперсионные** (собственно монохроматоры):
 - призмы;
 - дифракционные решетки (пропускающая, отражательная).
- **Отделение для установки исследуемого образца.**
- **Детекторы** (фотографии, фотоэлементы, счетчики фотонов).
- **Преобразователи сигнала** (самописцы, компьютеры).



Абсорбционный светофильтр

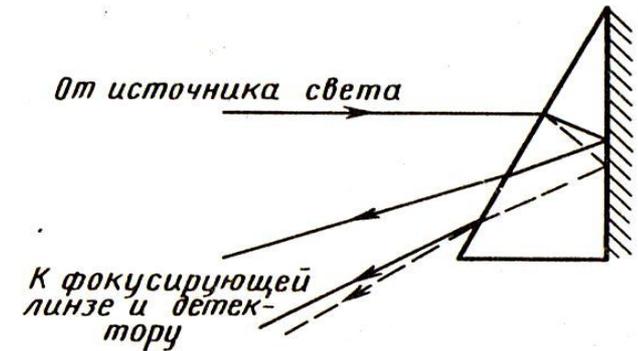
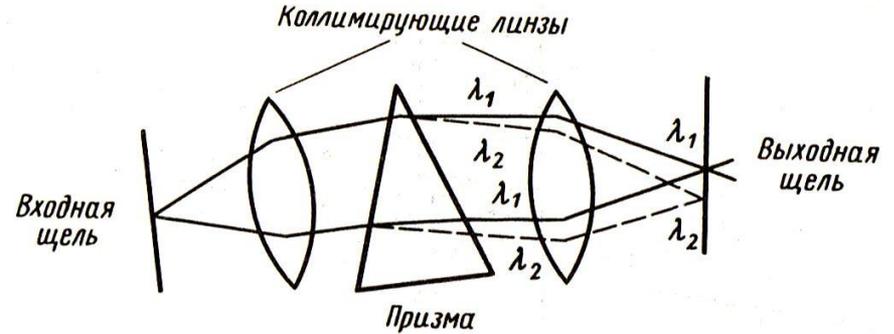


Интерференционный светофильтр

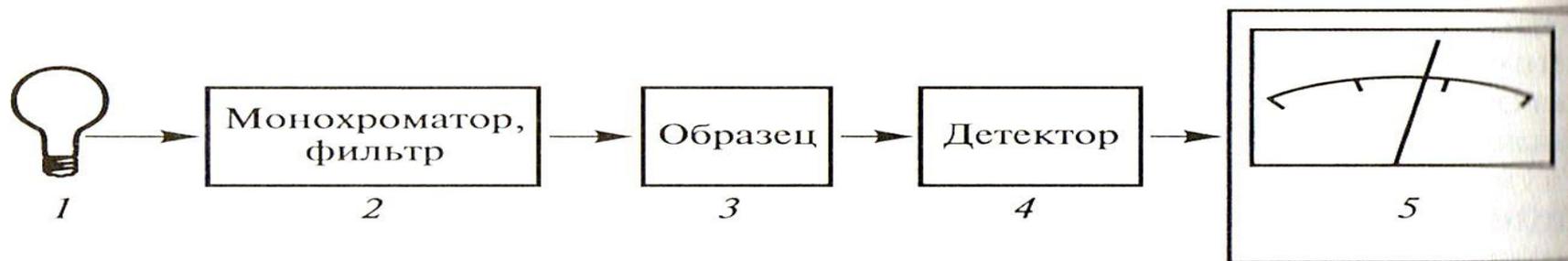


Пропускающая и отражательная дифракционные решетки

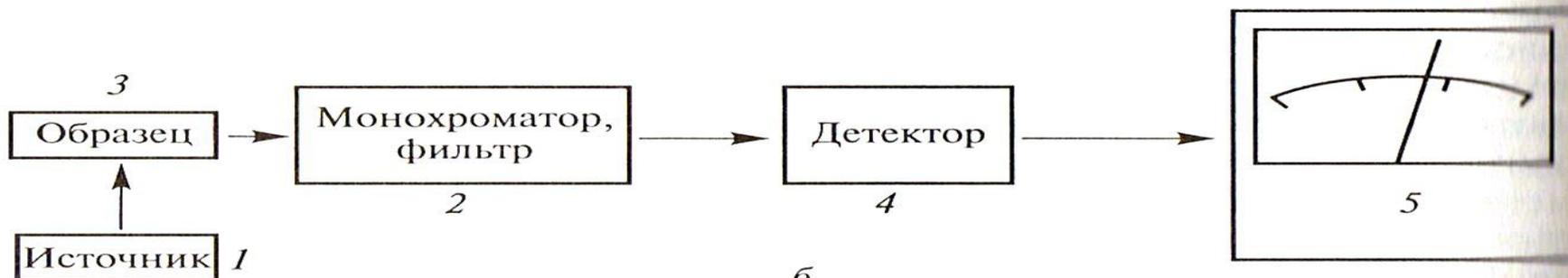
Монохроматоры



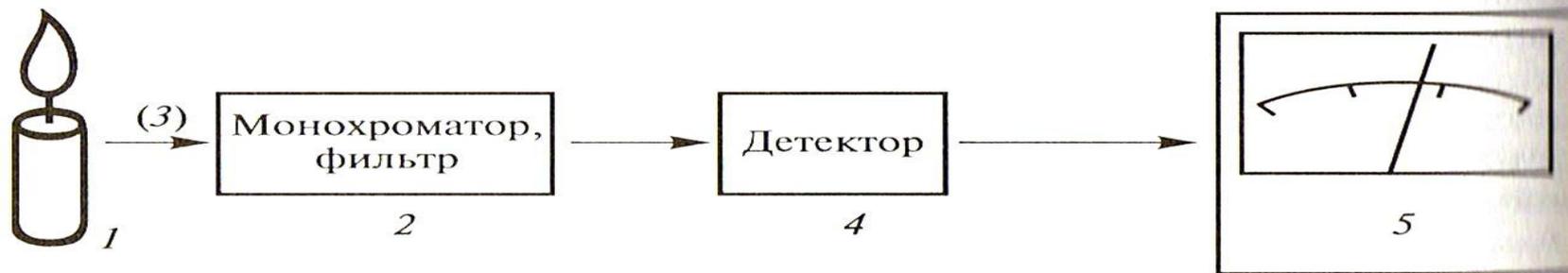
Призмы



a



б



в

а) абсорбционные методы;
б) люминесцентные методы; в) эмиссионные методы

Спектроскопические методы

Атомная спектроскопия

Молекулярная спектроскопия

Оптическая

Абсорбционная

Эмиссионная

Фотометрия

ИК-спектроскопия

Абсорбционная

Люминесцентная

Флуоресцентная

Другие оптические методы

Рентгеновская

Турбидиметрия, нефелометрия

Рефрактометрия

Поляриметрия

Молекулярная спектроскопия

Классификация методов:

- ❖ **Эмиссионная** (не существует) **Почему?**
- ❖ **Абсорбционная:**
 - **Спектрофотометрия** (в ВС и УФ);
 - **ИК-спектроскопия.**
- ❖ **Люминесцентный анализ** (флуориметрия).
- ❖ **Турбидиметрия и нефелометрия.**
- ❖ **Поляриметрия.**
- ❖ **Рефрактометрия.**

Молекулярная абсорбционная спектроскопия

Молекулярная абсорбционная спектроскопия основана на **энергетических и колебательных переходах** внешних (валентных) электронов в молекулах.

Используется излучение **УФ- и видимой области** оптического диапазона – это **спектрофотометрия**.
Используется излучение **ИК-области** оптического диапазона – это **ИК-спектроскопия**.

Спектрофотометрия

Основана на:

- **законе Бугера-Ламберта-Бера:**

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

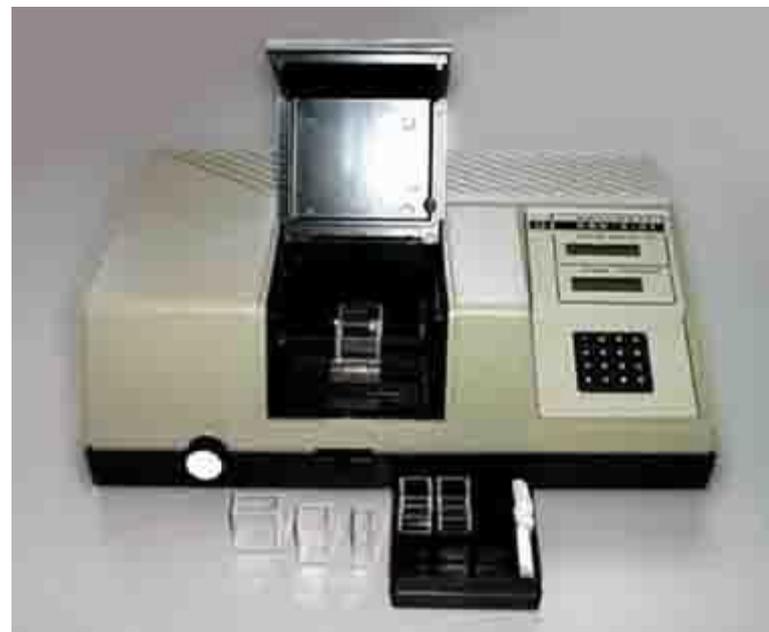
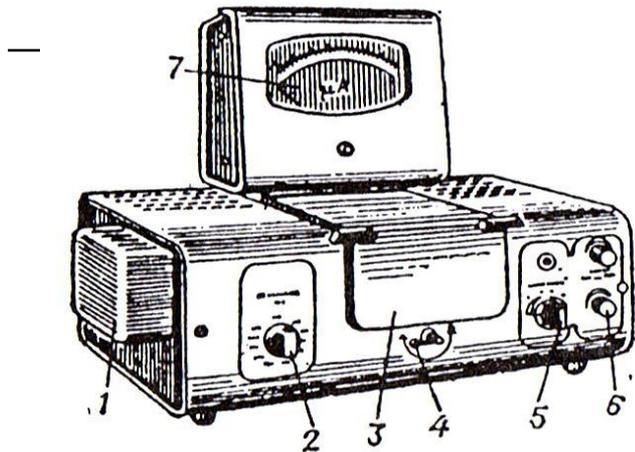
- **Законе аддитивности оптических плотностей:**

$$A = \varepsilon_1 \cdot l \cdot C_1 + \varepsilon_2 \cdot l \cdot C_2 + \dots$$

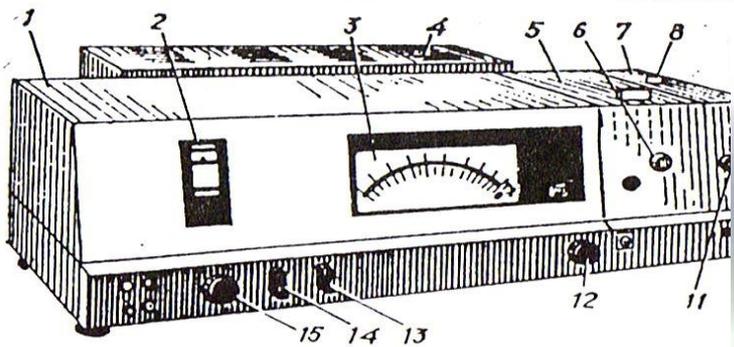
***Анализ окрашенных растворов – в ВС
(фотоколориметрия);***

***Анализ неокрашенных растворов,
способных поглощать
ультрафиолетовый свет – в УФ.***

Фотоэлектроколориметры



Спектрофотометры



Основные узлы приборов



Лампа Нернста (ИК)

Вольфрамовая (УФ-ИК)



Источники излучения – лампы

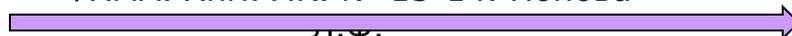
Дейтериевая (УФ)

Ксеноновые (УФ-ВС)

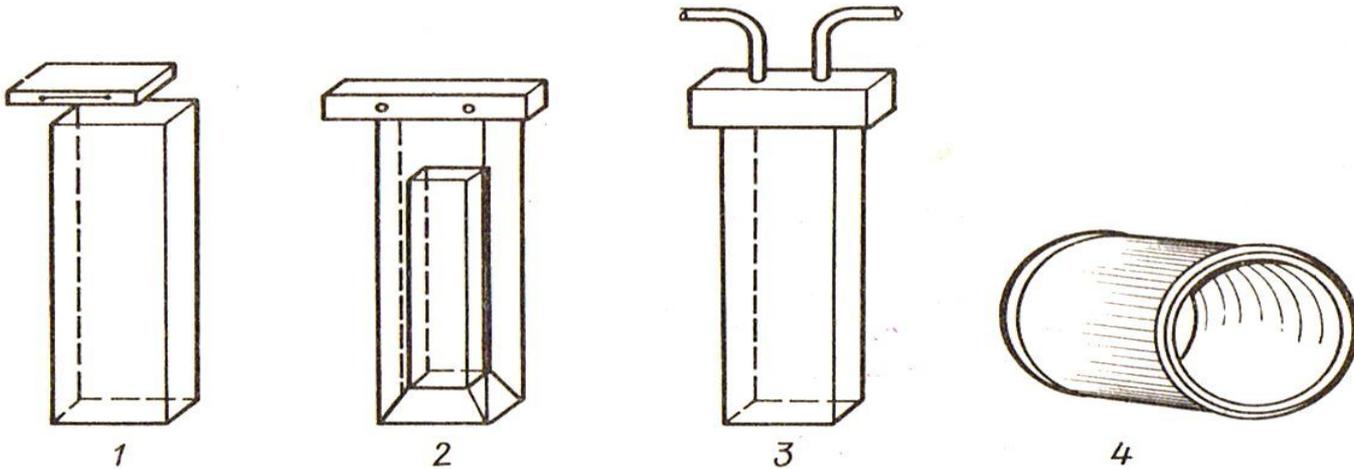
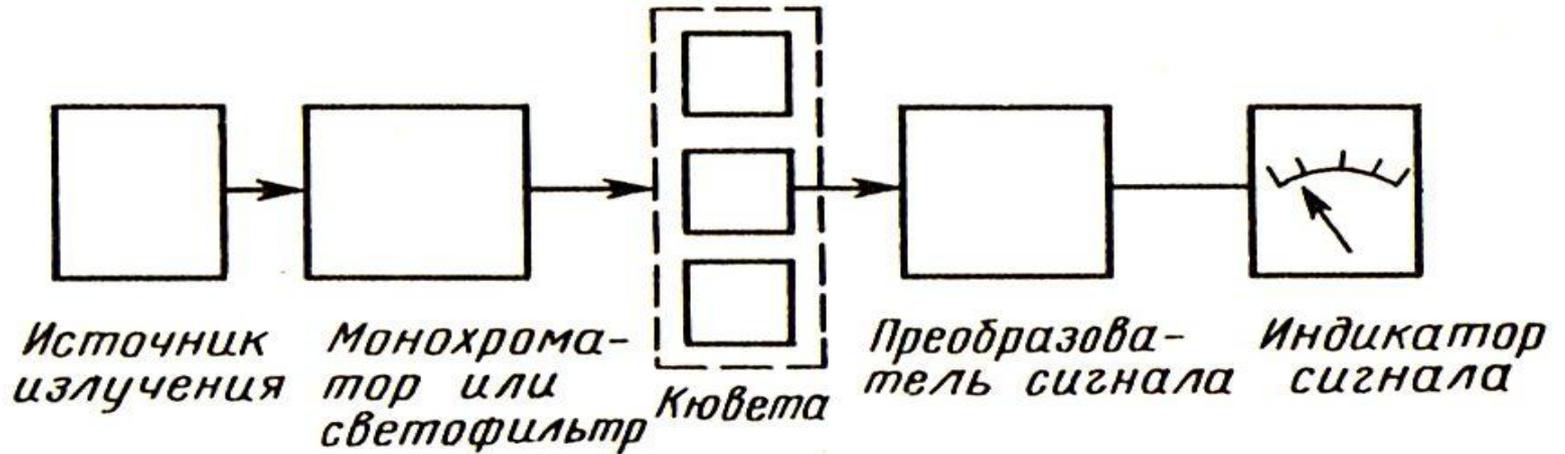


Монохроматоры ФЭК – светофильтры

ФХМА. Хим. ЛК. № 13-14. Попова



Основные узлы приборов



Кюветы

Фотометрическое определение состоит из:

Фотометрические методы

Прямые

Измерение светопоглощения:

Самого анализируемого вещества

Вещества, переведенного в фотометрируемое соединение

1. Перевода определяемого компонента в светопоглощающее соединение.

Косвенные

Измерение светопоглощения вспомогательного вещества

Фотометрическое титрование

2. Измерения интенсивности поглощения света (абсорбционности) раствором светопоглощающего соединения.

Колориметрия (ФЭК)

- Это анализ окрашенных растворов.
- Окраска вещества связана с избирательным поглощением ВС:
 - не поглощает свет – бесцветно;
 - поглощает весь видимый спектр – черное;
 - поглощает ВС избирательно – окрашено;
 - окраска раствора – непоглощенный (дополнительный цвет) спектр ВС.

Длина волны, нм	Цвет	Дополнительный цвет
380–450	Фиолетовый	Желто-зеленый
450–480	Синий	Желтый
480–500	Сине-зеленый	Оранжево-красный
500–560	Зеленый	Пурпурный
560–575	Желто-зеленый	Фиолетовый
575–590	Желтый	Синий
590–620	Оранжевый	Зелено-синий
620–750	Красный	Сине-зеленый

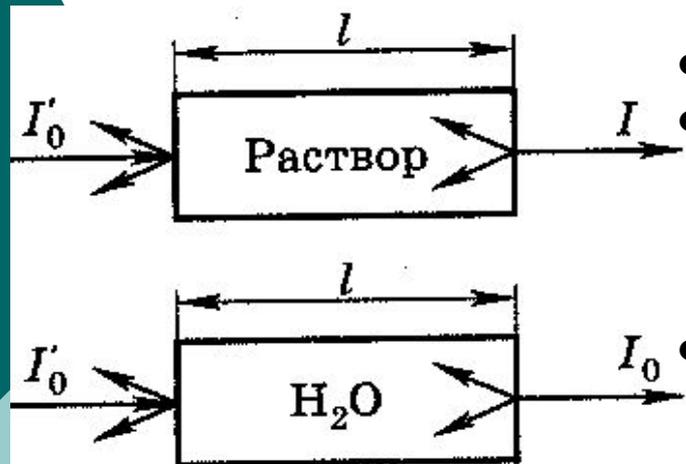
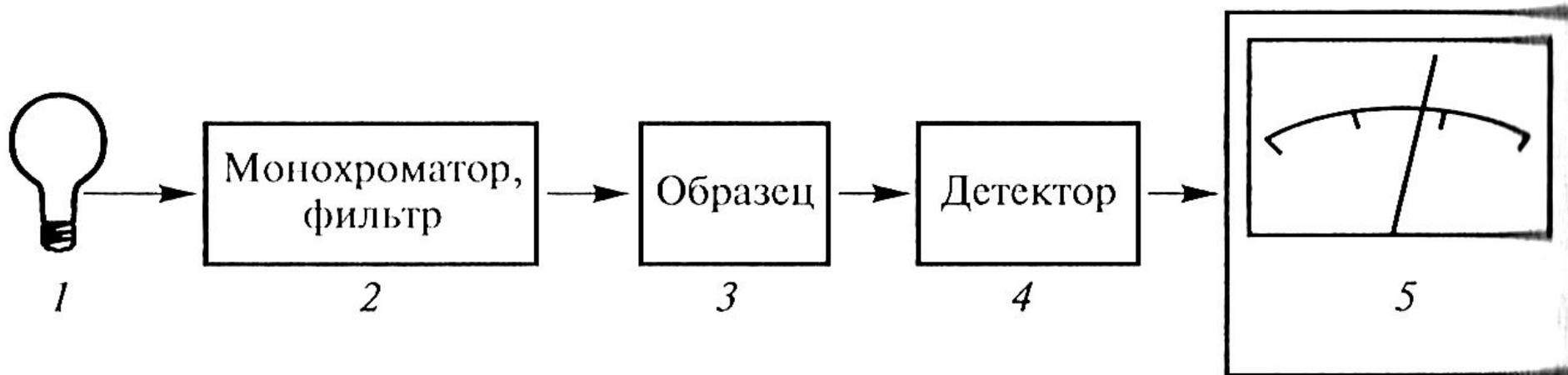


Рис. 3.1. Прохождение света через окрашенный раствор и растворитель

- **Объект фотометрических измерений – прозрачный раствор.**
- **Его помещают в кювету.**
- **Абсорбционность измеряют, сравнивая интенсивности падающего и прошедшего через раствор света.**
- **Чтобы скомпенсировать нежелательные эффекты используют контрольный (нулевой) раствор.**
- **Анализируемый и нулевой растворы помещают в одинаковые кюветы.**



Способы получения фотометрируемого и нулевого растворов в колориметрии:

- Растворением цветного вещества в подходящем растворителе (дитизон в CCl_4 , KMnO_4 в H_2O). Нулевой раствор – чистый растворитель.
- В ходе химической реакции ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- = [\text{Fe}(\text{SCN})_3]$). Нулевой раствор – все компоненты, участвующие в химической реакции, кроме определяемого.

Выбор условий колориметрических определений

Основные условия:

Рабочая длина волны (светофильтр).

Рабочая кювета.

Для подбора условий используется стандартный раствор с C_{\max} определяемого компонента в выбранном методе (из него получают фотометрируемый раствор) и контрольный (нулевой) раствор. **Как их приготовить?**



Выбор длины волны: поместить в кюветное отделение стандартный и нулевой растворы в кюветах на 1,0 см. Измерить A на всех длинах волн (светофильтрах). Построить кривую светопоглощения $A = f(\lambda)$. Мах на кривой – рабочая длина волны.

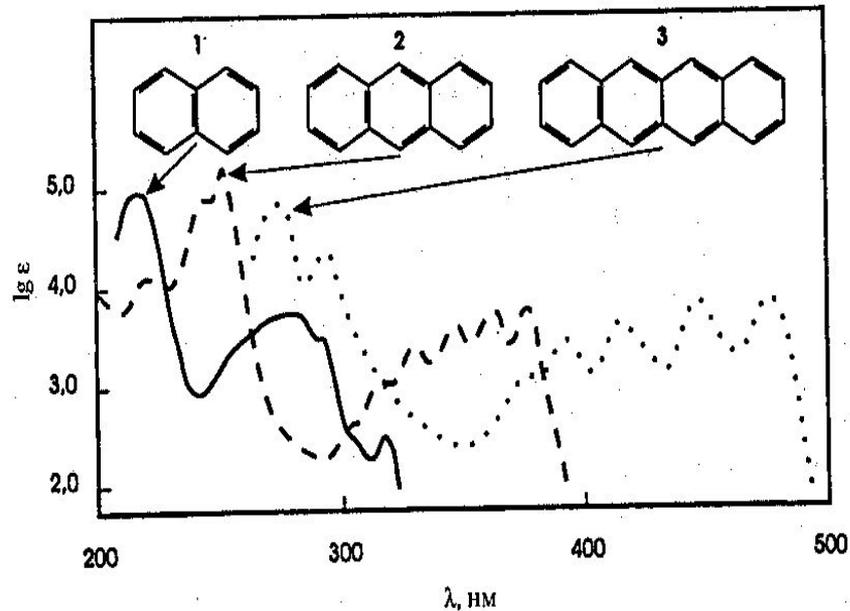
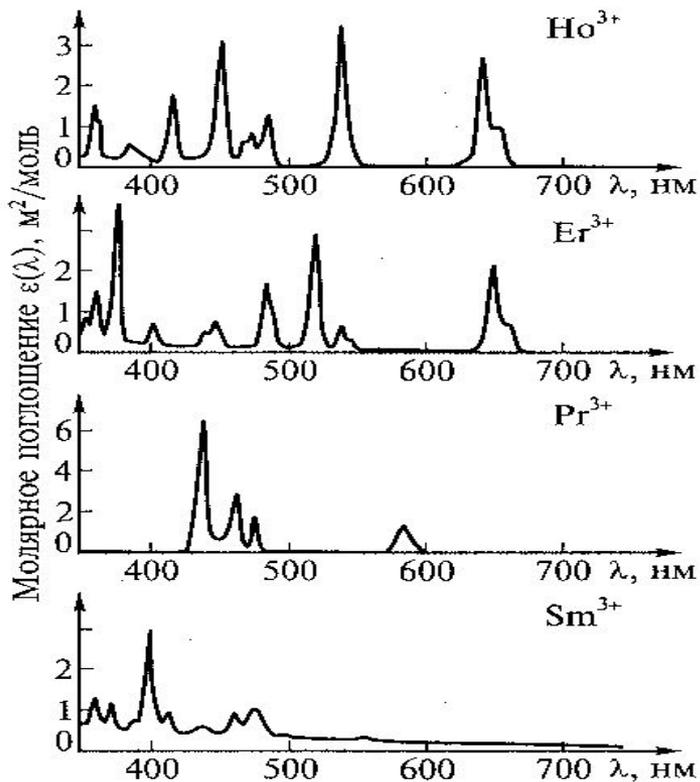


Выбор кюветы: проводится на выбранной ранее рабочей длине волны. Оптимальная A для стандартного раствора с C_{\max} составляет 0,6-0,8. Если в кювете на 1 см. $A < 0,6$ нужно взять большую кювету, если $> 0,8$ – меньшую.

Ответьте на вопросы:

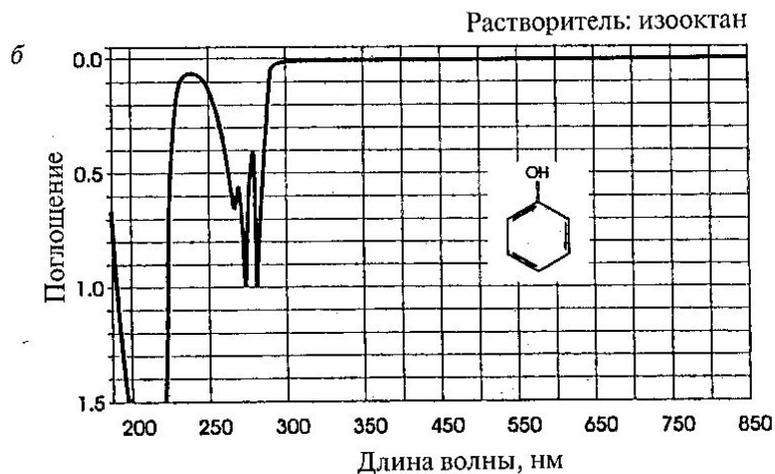
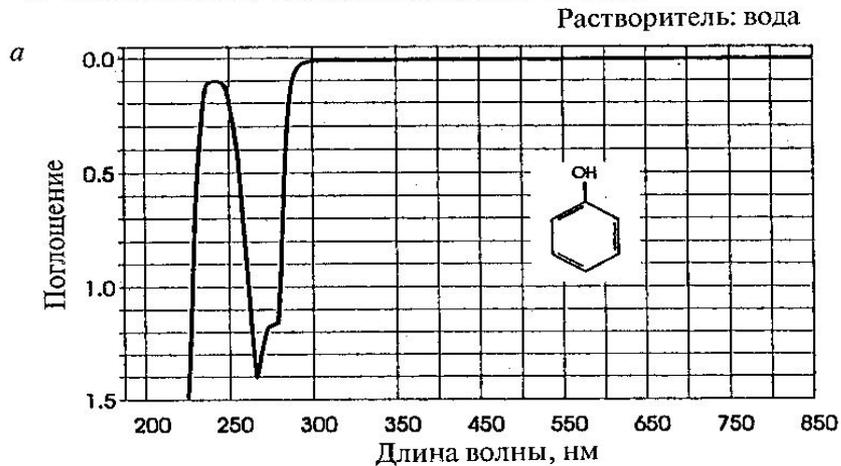
-
- Как получить фотометрируемое соединение? Сколько Вам известно способов?
 - Что такое контрольный (нулевой) раствор?
 - Что может быть взято в качестве контрольного раствора? В каком случае?
 - Как правильно подобрать светофильтр или рабочую длину волны?
 - Как правильно подобрать рабочую кювету?
 - Что такое способ калибровочного графика?
 - Какова методика построения калибровочного графика в фотометрии?

УФ-спектроскопия



Спектры в УФ/вид.-области нафталина (1), антрацена (2), 2,3-бенз-антрацена (3).

Спектры поглощения водных растворов ионов некоторых редкоземельных металлов, Me^{3+}



Спектры в УФ/вид.-области фенола в воде (*a*; водородные связи с молекулами фенола) и изооктане (*б*; нет взаимодействия растворителя с фенолом).

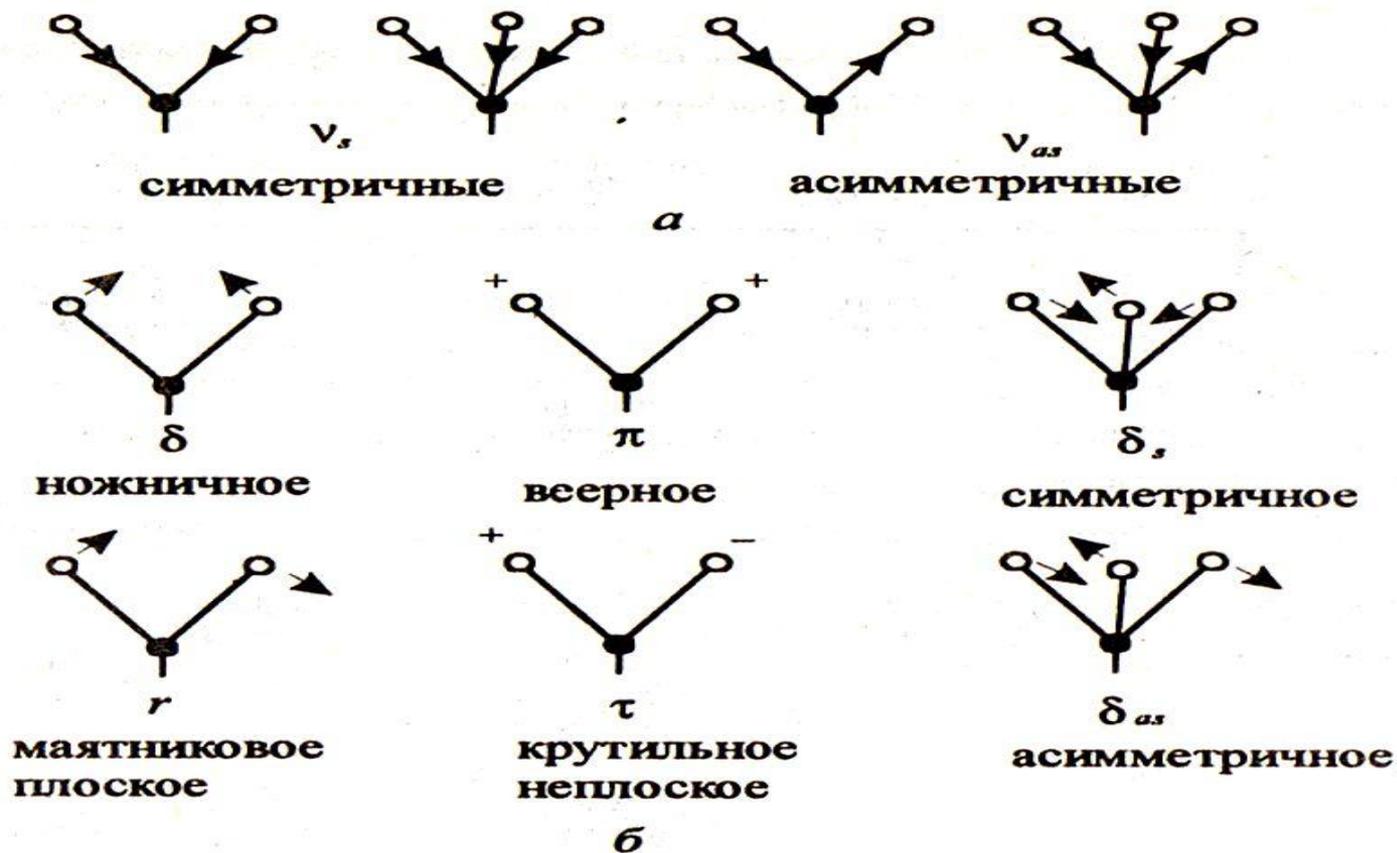
ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

ИК-спектроскопия основана на переходах молекулы **из одного колебательного состояния** в другое. При этом молекула поглощает инфракрасное излучение (ИК).

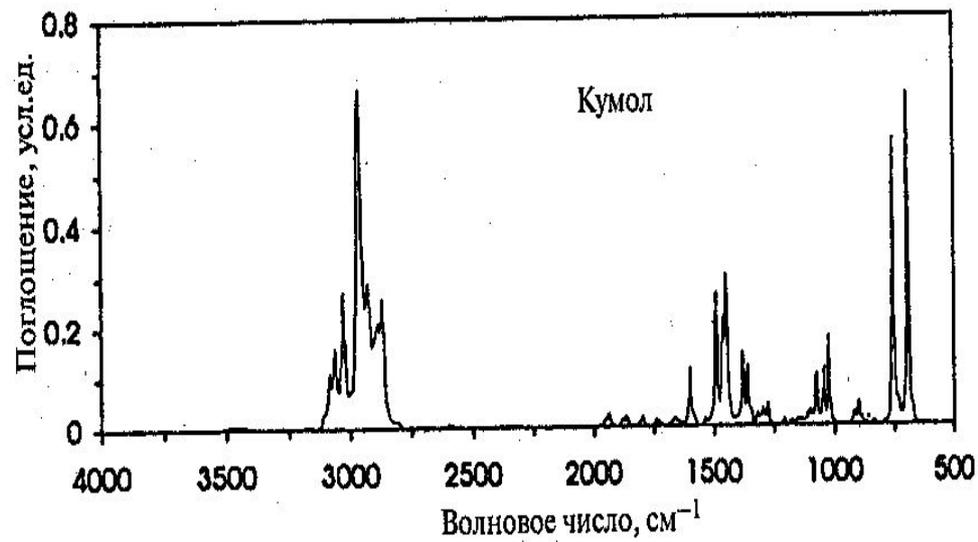
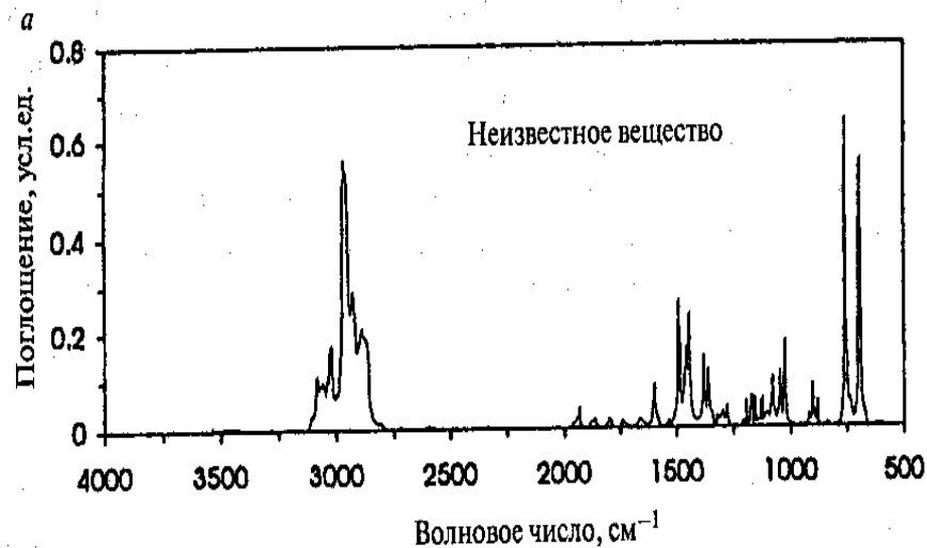
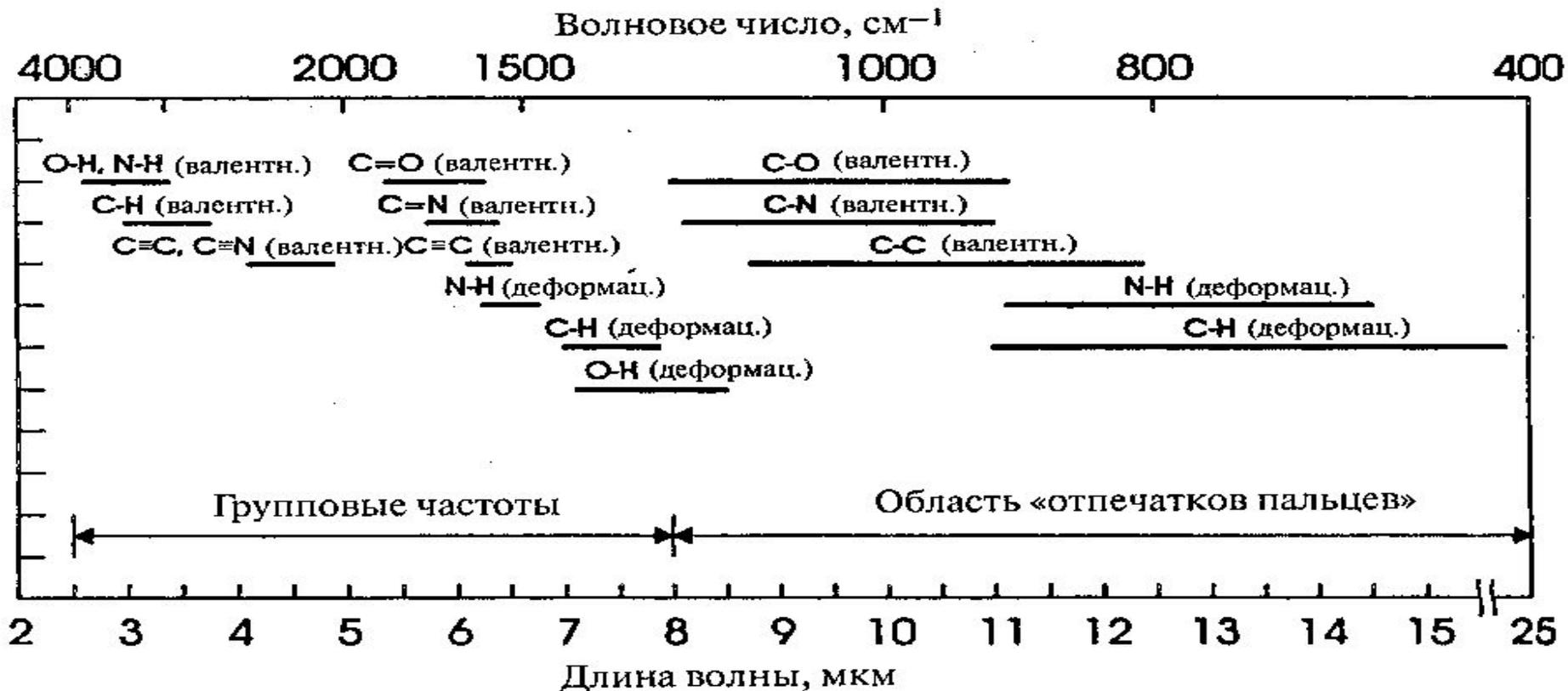
Необходимое условие колебательного перехода – изменение дипольного момента молекулы при колебании атомов. Симметричная молекула, не обладающая дипольным моментом, не может поглощать ИК-излучение (N_2 , H_2 , галогены и др.). У некоторых молекул дипольный момент появляется при изменении типа колебаний атомов (CO_2).

- ◆ В многоатомной молекуле выделяют несколько типов колебаний атомов:
 - **Валентные** (симметричные и асимметричные) – это ритмичные колебания вдоль оси связи, при которых изменяется длина связи, но не меняется угол между связями.
 - **Деформационные** – это колебания, при которых изменяются углы между связями, но не меняется длина связей.

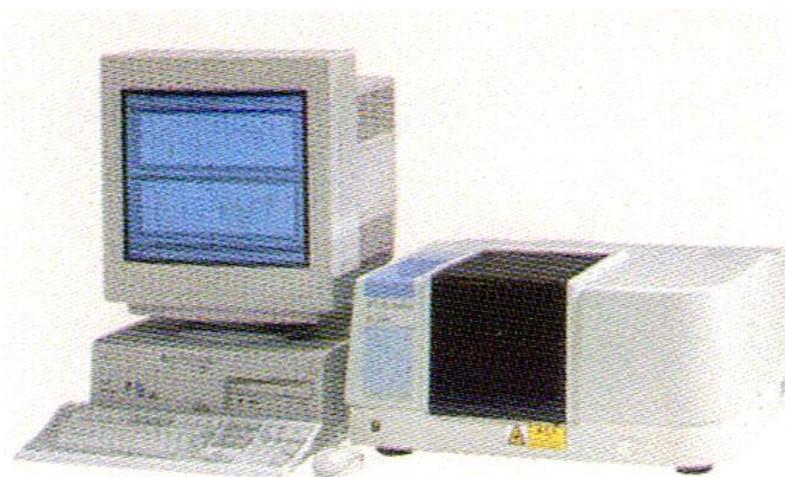
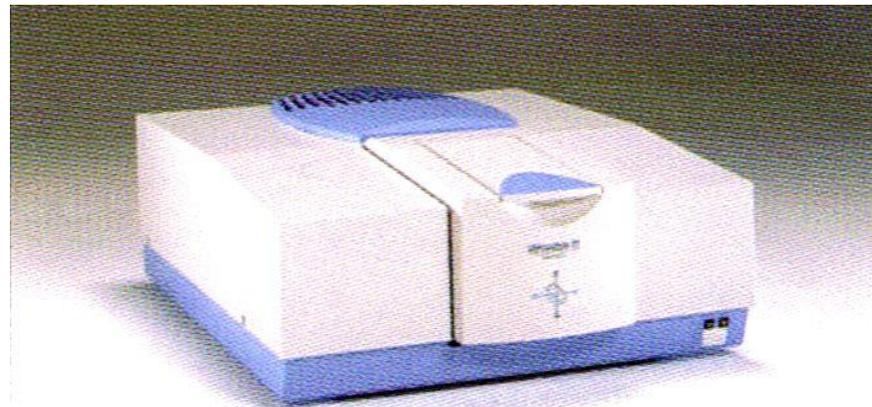
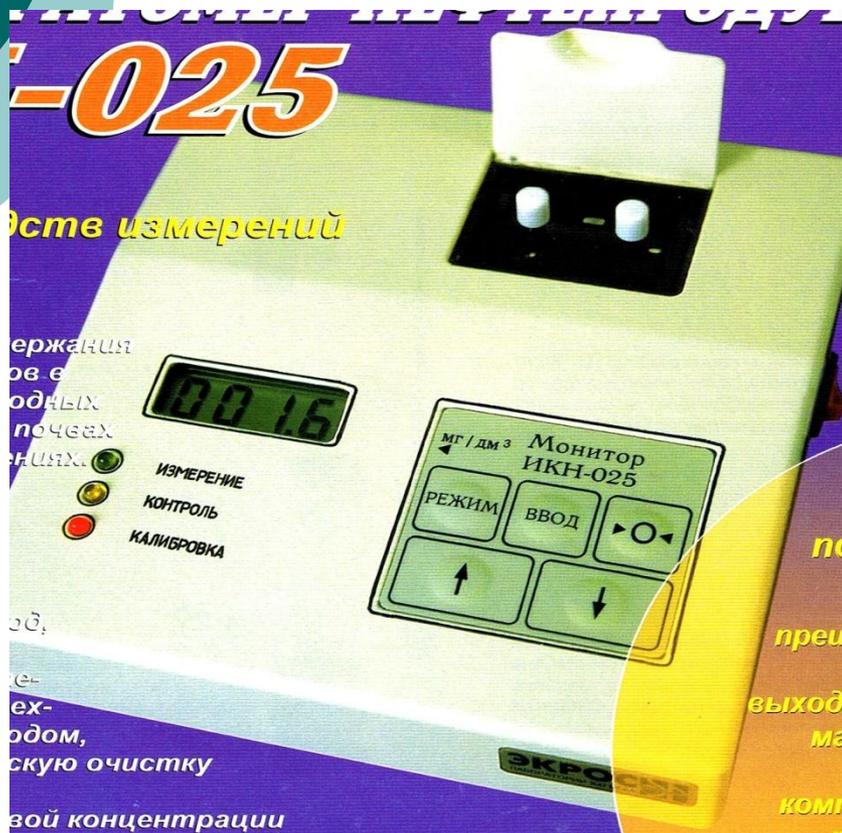
Колебания атомов в молекуле



Формы валентных (а)
и деформационных (б) колебаний



ИК-спектрометры



Узлы прибора

Источник излучения

Вольфрамовые лампы

Лампы Нернста

Монохроматор

Призмы из монокристаллов

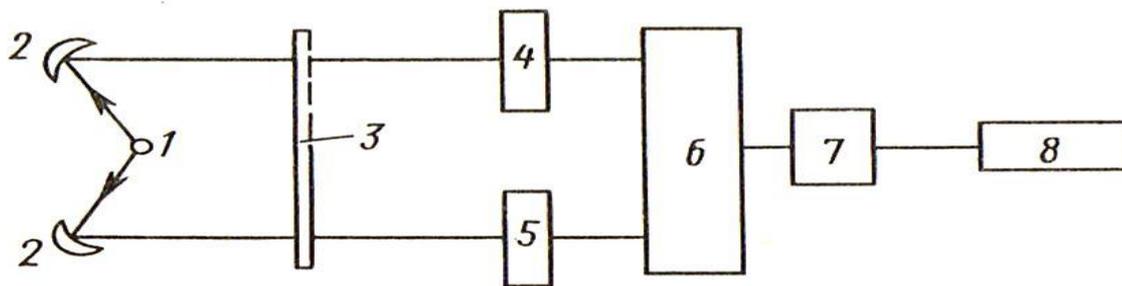
Дифракционные решетки

Детектор

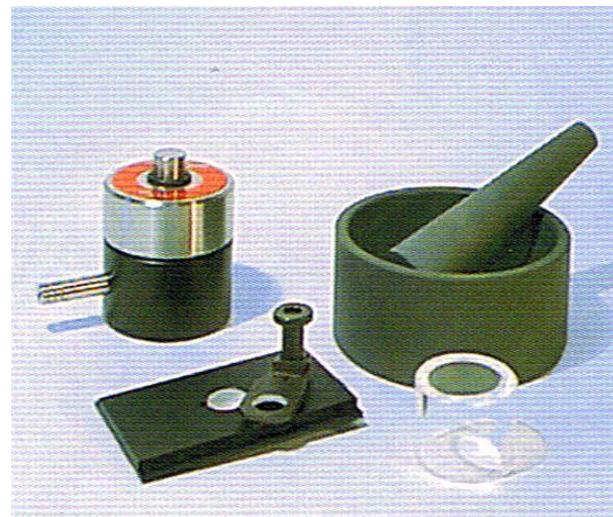
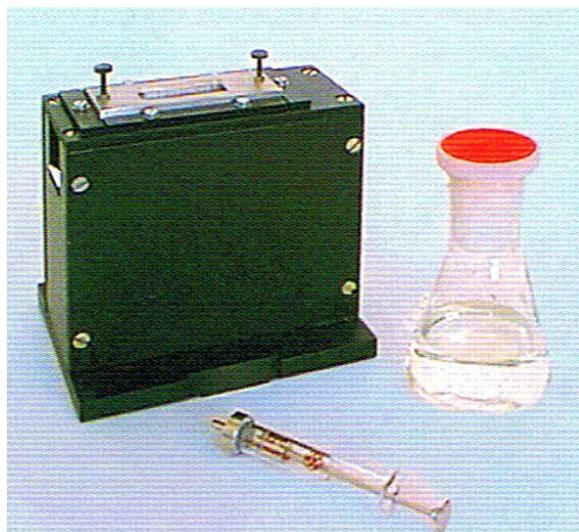
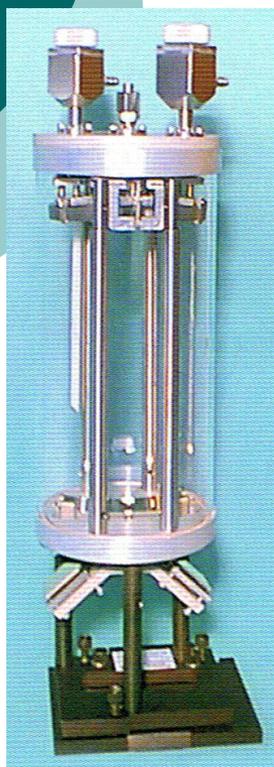
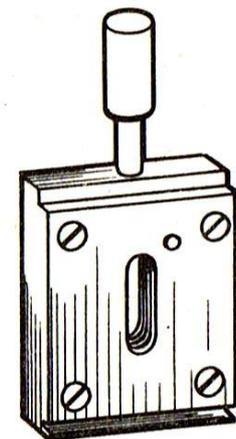
Термопары, болометры, термисторы

Оптическое стекло
Стекловидный кварц
LiF
CaF₂
Si
Ge
NaCl
KBr
CsBr

Дополнительное оборудование приборов



*1 – источник излучения; 2 – зеркала;
3 – модулятор; 4,5 – кюветы;
6 – монохроматор; 7 – детектор;
индикатор*



Применение ИК-спектроскопии

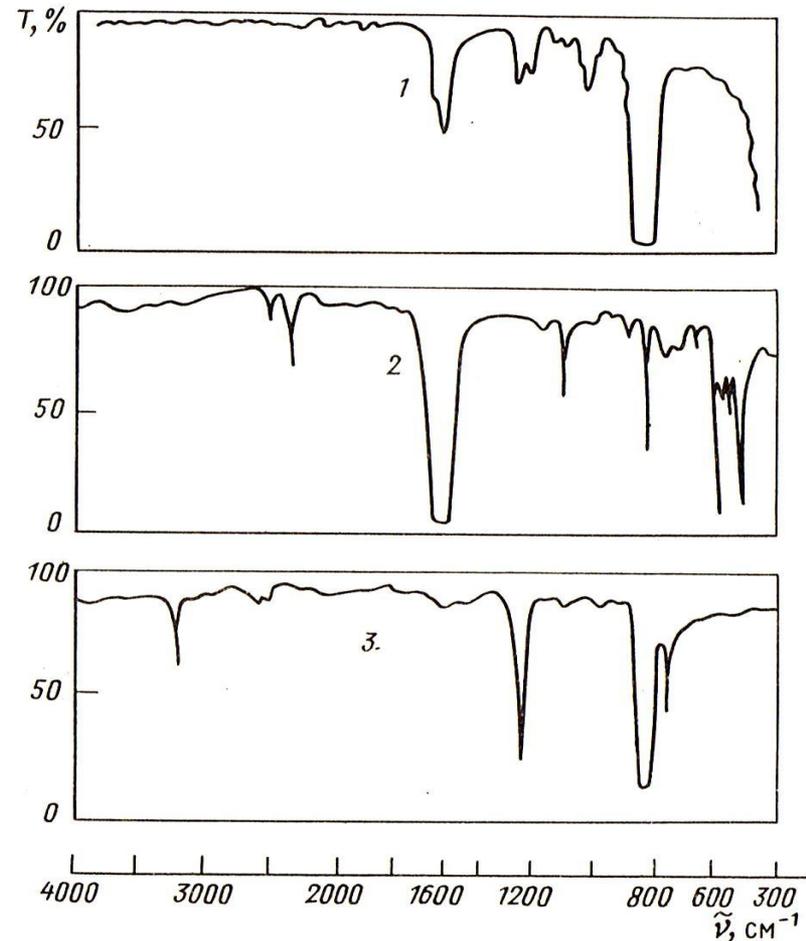
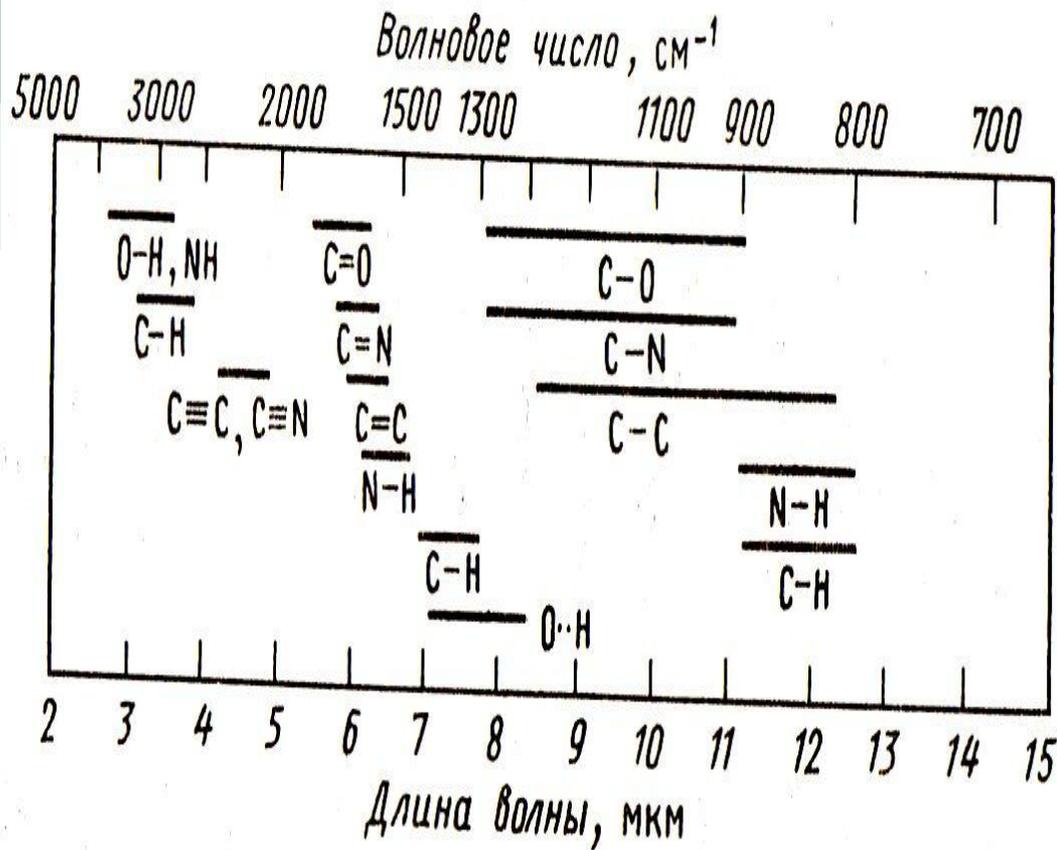


Рис. 4.7. ИК-спектры растворителей:
1— CCl_4 ; 2— CS_2 ; 3— CHCl_3

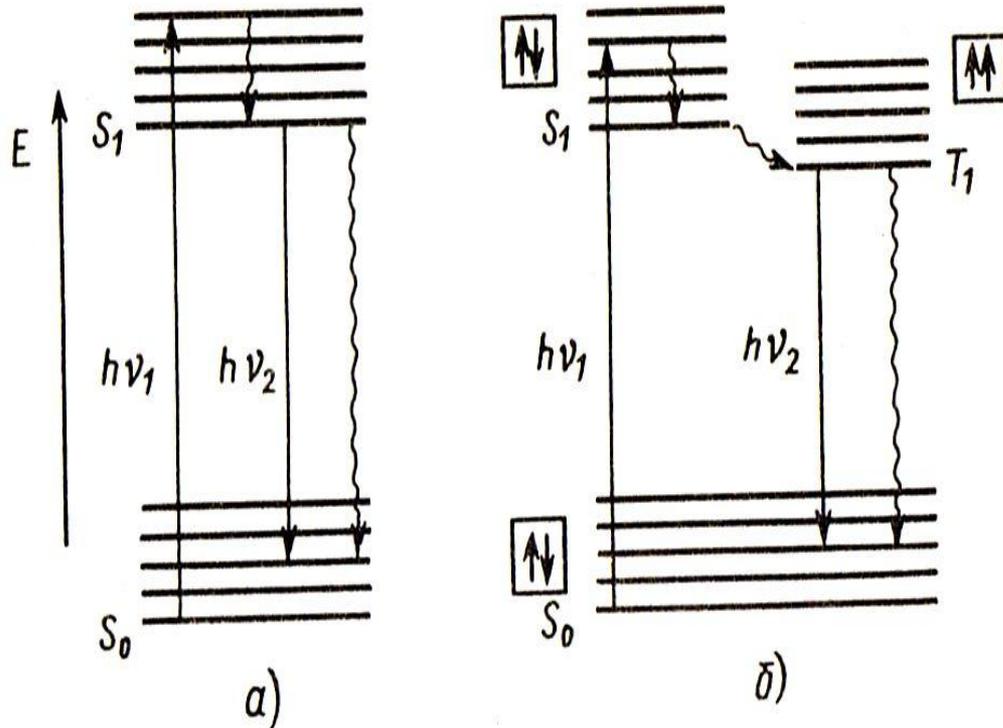
Люминесцентный анализ

В основе лежит явление **люминесценции**.
Люминесценция – это свечение вещества, возникшее после поглощения им энергии возбуждения; представляет собой избыточное излучение по сравнению с тепловым излучением.

Основана **на электронных переходах** в атомах, молекулах или ионах при их возвращении из возбужденного состояния в стационарное.

Наблюдается в ВС, УФ областях спектра.

Происхождение люминесценции



Процесс люминесценции состоит из трех стадий:

- 1 – поглощение кванта света;**
- 2 – переход электрона на нижний колебательный подуровень возбужденного состояния;**
- 3 – возвращение молекулы в невозбужденное состояние**

Схема энергетических переходов молекулы:
а) при флуоресценции; б) при фосфоресценции

Люминесценция

По способу возбуждения

По продолжительности

Фотолюминесценция

Хемилюминесценция

Термолюминесценция

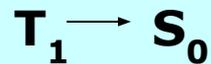
Биолюминесценция

Триболюминесценция

Флуоресценция
($10^{-6} - 10^{-9}$ с.)



Фосфоресценция
($10^{-4} - 100$ с.)



Оборудование для люминесцентного анализа

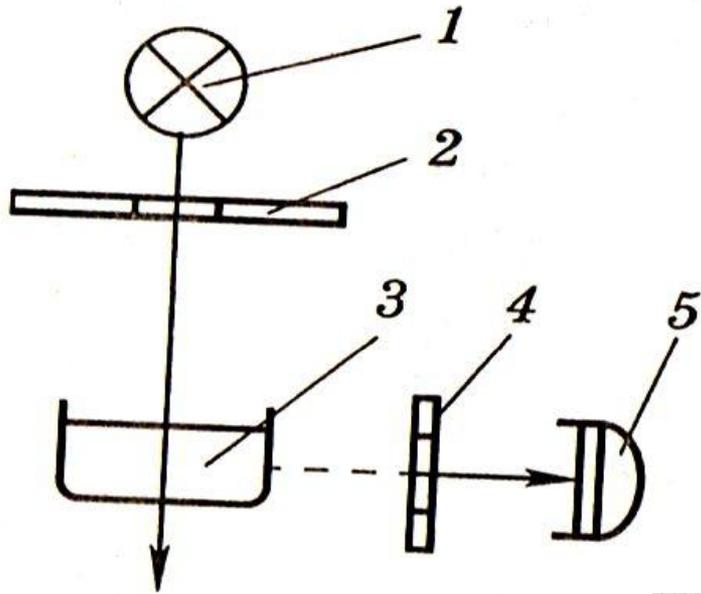
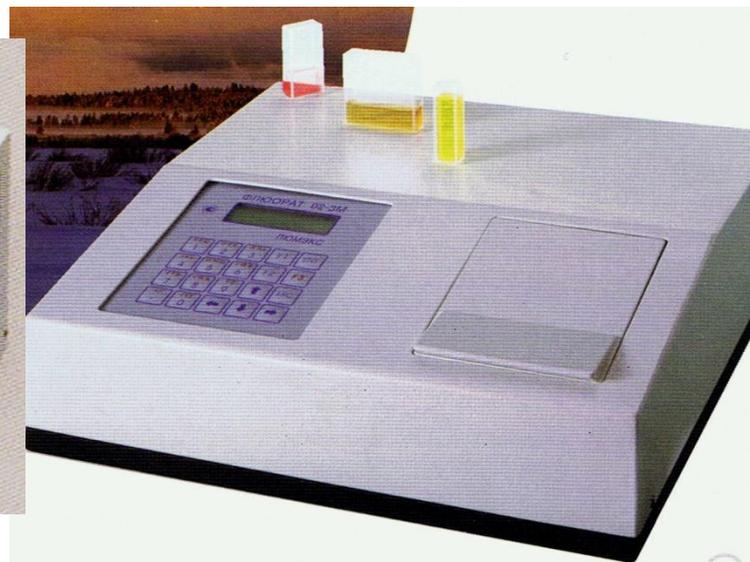


Схема флюориметра:

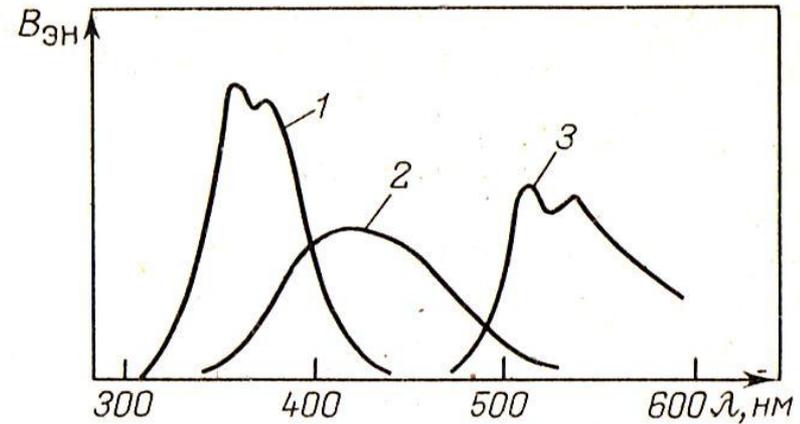
- 1 – источник излучения;**
- 2, 4 – светофильтры ;**
- 3 – кювета;**
- 5 – детектор**



Применение люминесцентного анализа

Качественный анализ ООС

Рис. 1.3.10. Кривые люминесценции:
1 – стильбен; 2 – нафтол; 3 – дифенилоктетраен



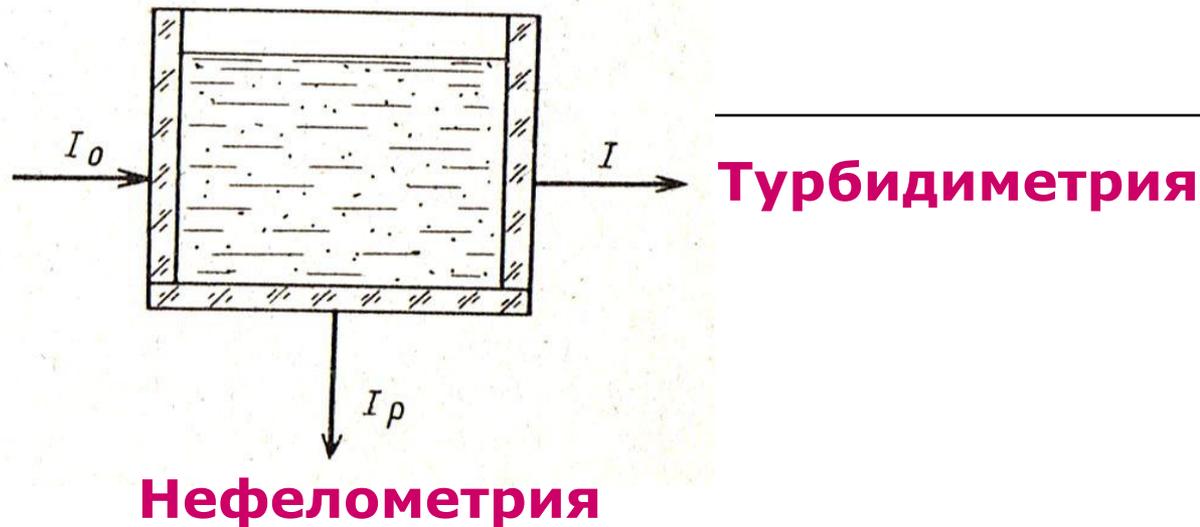
Количественный анализ ООС с использованием:

- Способа калибровочного графика;
- Способа добавок;
- Способов стандартов.

Другие оптические методы

- ***Турбидиметрия и нефелометрия*** (основаны на способности коллоидных растворов и мутных сред рассеивать свет).
- ***Рефрактометрия*** (основана на способности света преломляться на границе раздела двух оптически разных сред).
- ***Поляриметрия*** (основана на способности оптически активных веществ вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света).

Турбидиметрия и нефелометрия



Если длина волны падающего света меньше линейных размеров частиц, то рассеяние света происходит за счет преломления и отражения света на границе частица – растворитель. Это рассеяние называют рассеянием Ми (по фамилии ученого, разработавшего теорию этого явления в 1908 г.).

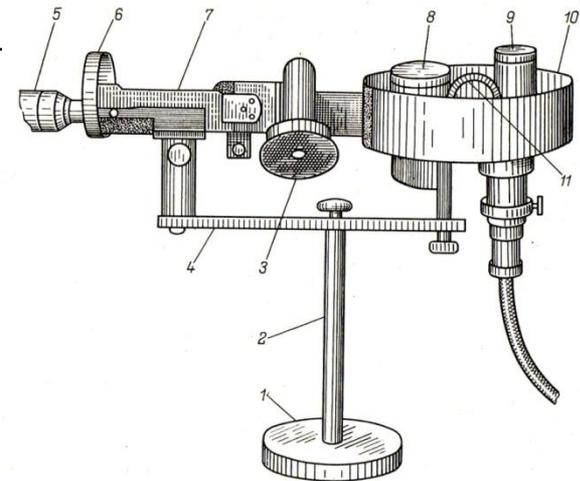
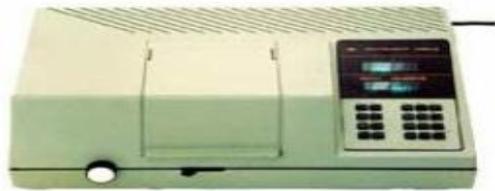
Если длина волны больше линейных размеров частиц, то происходит дифракция световой волны, т.е. огибание частицы световой волной. Возникает эффект Дж. Тиндаля (1871 г.).

Особенности коллоидных растворов

Для получения коллоидных систем нужно соблюдать условия:

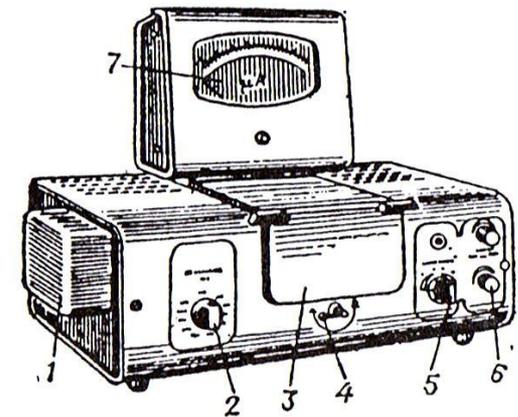
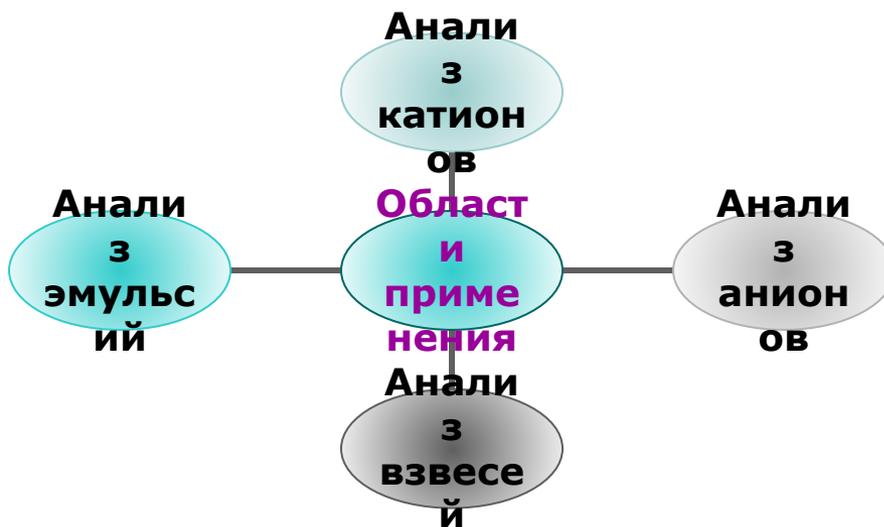
- Дисперсная фаза (вещество) должна быть нерастворима в данной дисперсионной среде (растворителе).
- Необходимо добиться, чтобы частицы фазы достигли размеров коллоидных частиц.
- Необходимо наличие стабилизатора, предотвращающего **самопроизвольную коагуляцию** (**что это такое?**) коллоидного раствора.
- В качестве **стабилизаторов** используются ПАВ (растворы желатина, крахмала, мыла, клей), др. органические соединения (многоатомные спирты и др.). **Почему?**

Турбидиметрия и нефелометрия



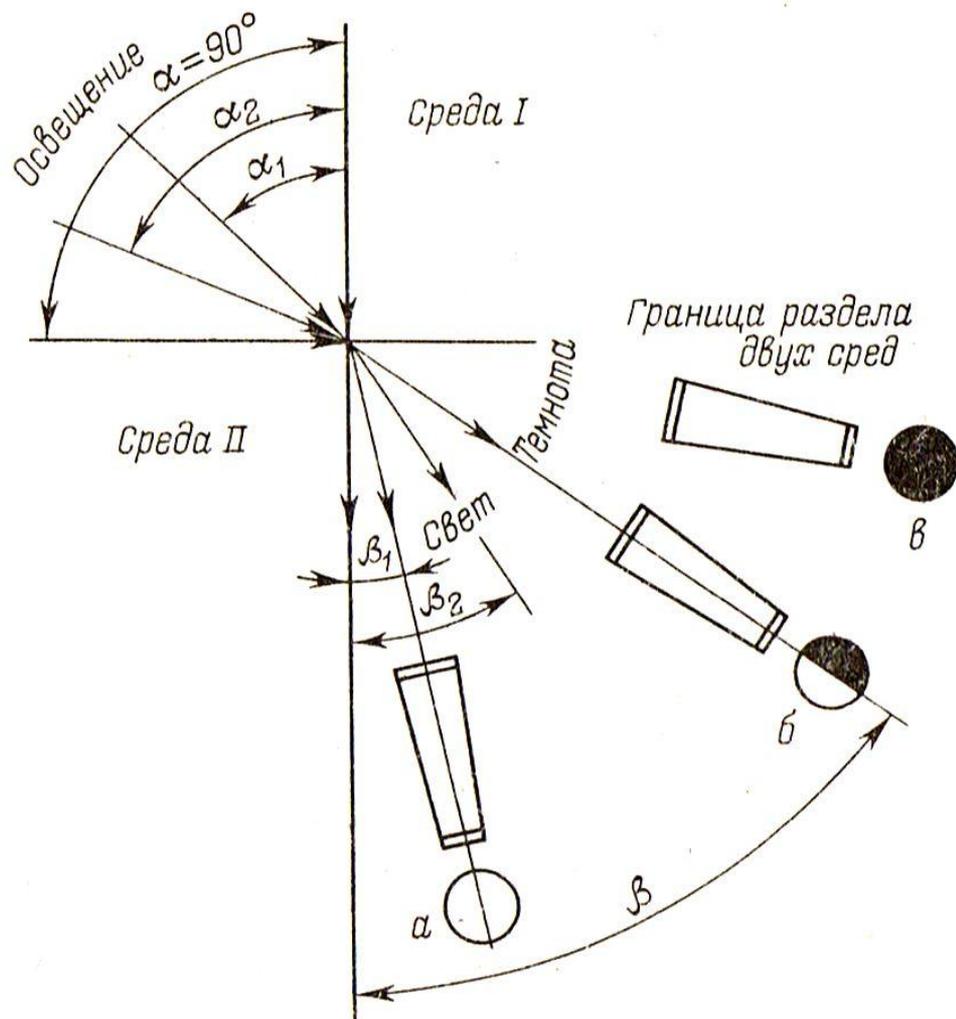
Современные нефелометры и ФЭК

Нефелометр



ФЭК марки КФК-2

Рефрактометрия



Рефракция – явление преломления света на границе раздела двух сред, различных по оптической плотности. Рефрактометрия – метод, основанный на измерении показателя преломления света.

Преломление света на границе раздела двух сред

ФОРМА. ДИП. ДК.Н. 15-16. Попова

Л.Ф.

При падении луча света на границу раздела двух прозрачных сред происходит частичное отражение света от поверхности раздела и частичное распространение света в другой среде (рис. 7.7). Направление луча во второй среде изменяется в соответствии с *законом преломления*:

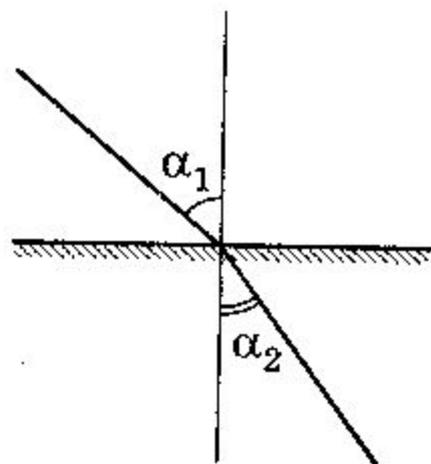


Рис. 7.7.
Преломление света
на границе двух сред

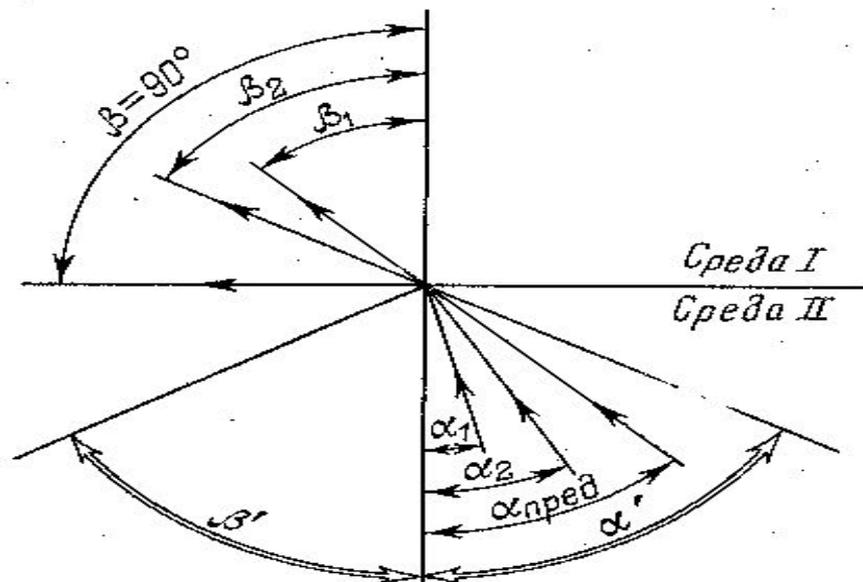
$$n_{2(\text{отн})} = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2}$$

Величину $n_{2(\text{отн})}$ называют *относительным показателем* (коэффициентом) преломления второй среды по отношению к первой.

Согласно закону преломления света, относительный показатель преломления света равен отношению синуса угла падения к синусу угла преломления:

$$n_{21} = \sin \alpha / \sin \beta \quad \text{или} \quad v_{\text{ср}1} / v_{\text{ср}2} = \sin \alpha / \sin \beta.$$

Показатель преломления и полное внутреннее отражение



Явление полного внутреннего
отражения

Если направить свет из более оптически плотной среды II в менее плотную среду I, то угол преломления будет соответственно увеличиваться от значения β_1 до 90° , если угол падения – $\alpha_{\text{пред}}$ (рис. 1.5.2). При прохождении света в более плотной среде под углом, превышающим $\alpha_{\text{пред}}$, луч не будет выходить в среду I, а, отражаясь от поверхности раздела, будет возвращаться в среду II под тем же углом ($\alpha' = \beta'$). Это явление носит название полного внутреннего отражения.

Приборы для определения n_D



Рефрактометр

DR-A1



**Измеряют угол
полного внутреннего
отражения.**

$$n_D^{20}(\text{H}_2\text{O}) = 1,333.$$

ФХМА. Хим. ЛК.№ 15-16. Попо
Л.Ф.



Устройство рефрактометра

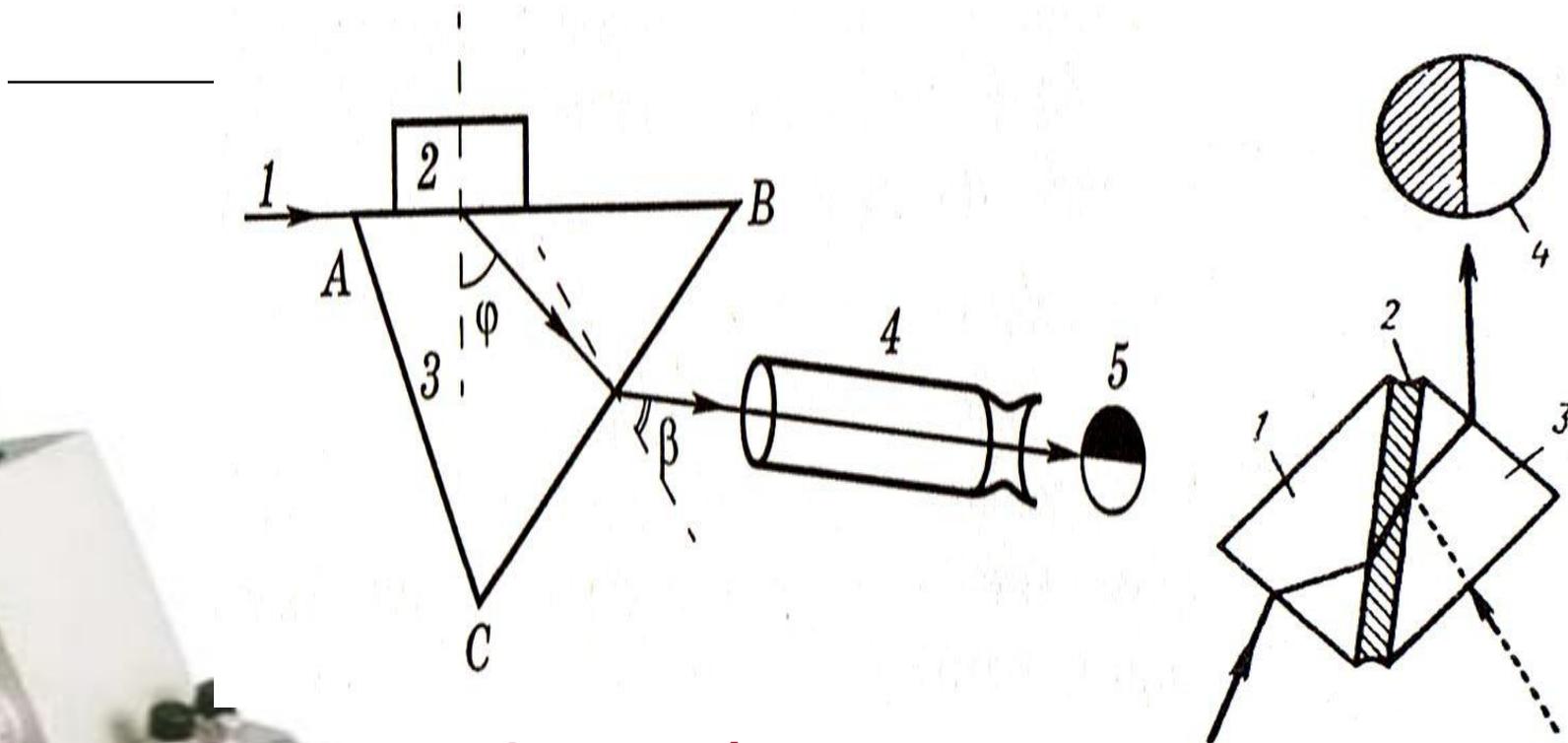


Схема рефрактометра:

- 1 – осветительная призма;**
- 2 - слой анализируемой жидкости;**
- 3 – измерительная призма;**
- 4 – поле зрения в измерительной трубе**



Качественный анализ

Идентификация
вещества

Определение
структурной
формулы

Определение
полярности

Определение
радиуса

Определение
степени
чистоты

Количественный анализ

Определение концентрации индивидуального вещества

Определение рефракции твердого вещества

Способы стандартов

Способ добавок

Способ калибровочного графика

Анализ многокомпонентных систем

Определение рефракции растворенного вещества

Поляриметрия

Поляриметрический метод анализа основан на измерении угла вращения плоскости поляризации плоскополяризованного монохроматического света при прохождении его через оптически активное вещество.

- **Луч**, у которого колебания световой волны происходят только в какой-то одной плоскости – **поляризованный**.
- Плоскость, в которой происходят колебания луча – **плоскость колебаний**.
- Плоскость перпендикулярная плоскости колебаний – **плоскость поляризации**.

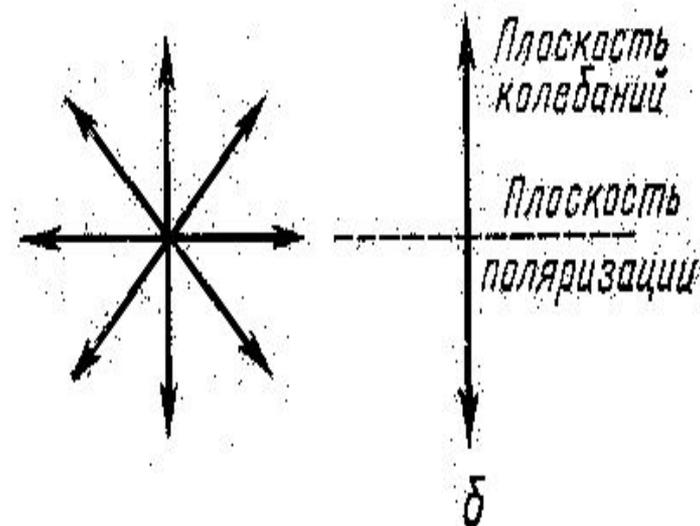


Рис. 5.3. Световые колебания в естественном (а) и поляризованном (б) свете

○ **Оптически активные вещества** – это вещества, способные вращать плоскость поляризации.

Оптически неактивные вещества – это вещества, неспособные вращать плоскость поляризации.

К оптически активным веществам относятся растворы органических веществ, молекулы которых **содержат хотя бы один хиральный (асимметричный) атом углерода.**

- При прохождении поляризованного света через оптически активное вещество происходит поворот плоскости поляризации на некоторый угол – **угол вращения плоскости поляризации (α)**.
- Вращение называют **правым (d)** и считают положительным, если оно происходит по часовой стрелке, когда смотрят навстречу лучу.
- Вращение называют **левым (l)** и считают отрицательным, если оно происходит против часовой стрелки, когда смотрят навстречу лучу.
- Оптически неактивная эквимольная смесь право- и левовращающих изомеров – **рацемат ($d l$)**.

Угол вращения плоскости поляризации зависит от:

Природы оптически активного вещества.

Концентрации оптически активного вещества.

Толщины слоя раствора.

Длины волны поляризуемого света.

Температуры.

Для количественной характеристики способности оптически активных веществ вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света вводят понятие **удельного вращения $[\alpha]$** , которое соответствует углу вращения плоскости поляризации монохроматического излучения при $l = 1$ дм и содержании оптически активного вещества 1 г/мл. Его можно рассчитать по формуле:

- **для индивидуальных жидких оптически активных веществ:**

$$[\alpha] = \alpha / (\rho \cdot l);$$

- **для растворов оптически активных веществ:**

$$[\alpha] = (\alpha \cdot 100) / (C \cdot l),$$

где α – измеренный угол вращения, градусы; ρ – плотность жидкости, г/мл; l – толщина слоя оптически активного вещества, дм; C – концентрация оптически активного вещества, г/100 мл раствора.

- **Молярное вращение** плоскости поляризации рассчитывают по формуле: $[\alpha_M] = [\alpha] \cdot M$.

ПОЛЯРИМЕТРЫ

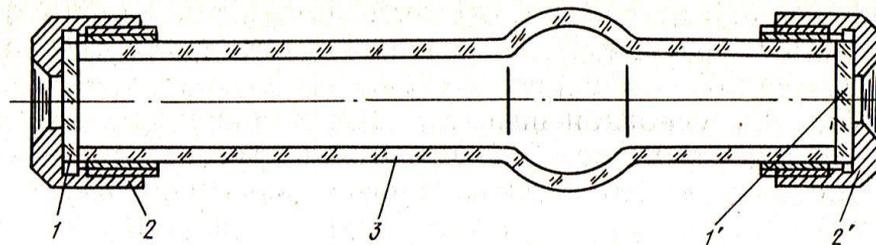
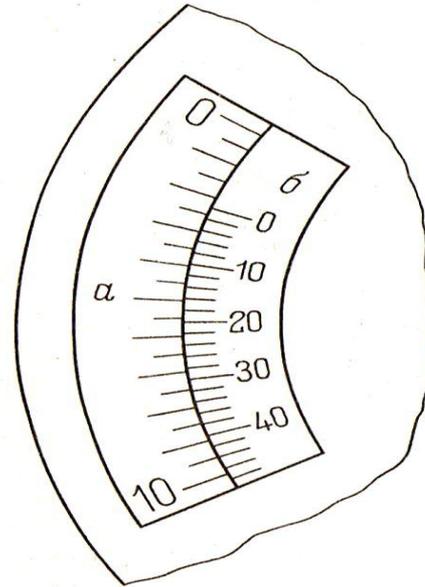


Рис. 1.4.11. Поляриметрическая трубка:

1, 1' – покровные стекла; 2, 2' – гайки; 3 – стеклянная трубка

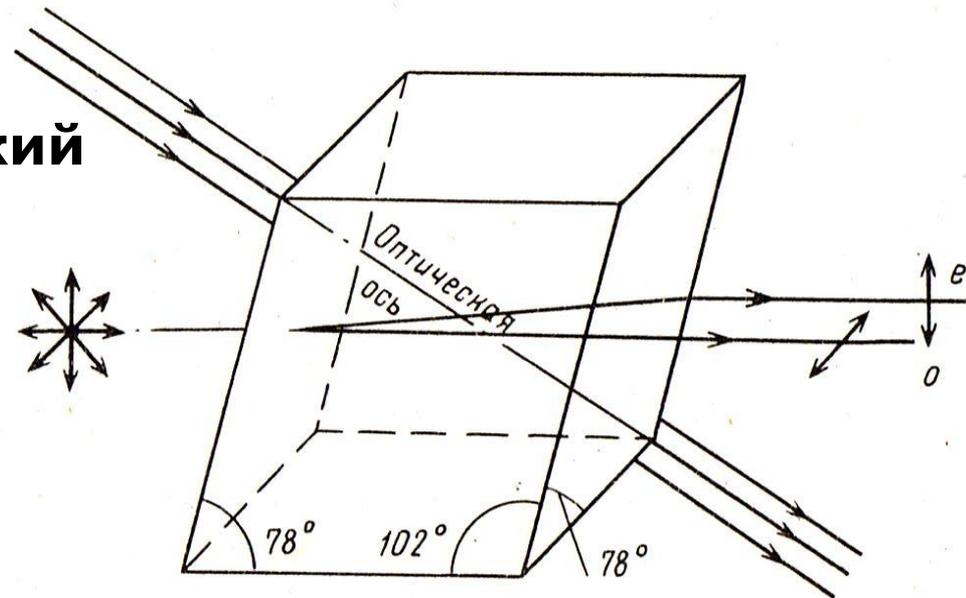
Получение плоскополяризованного света

Плоскополяризованный свет –

это свет, колебания волн которого происходят в одной из плоскостей, перпендикулярной направлению распространения света.

Поляризация – это определенная ориентация, упорядоченность колебаний.

Для получения плоскополяризованного света используют исландский шпат (CaCO_3 – кальцит), обладающий двойным лучепреломлением.

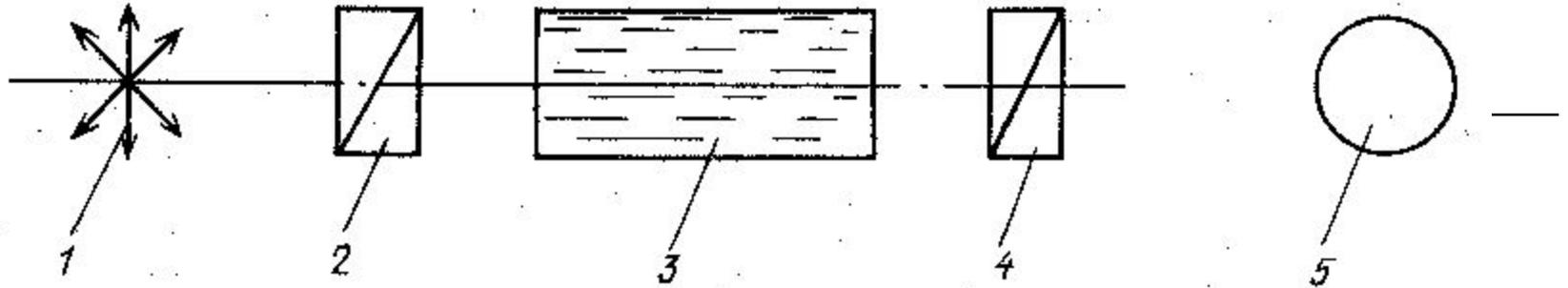


ФХМА. Хим. Л

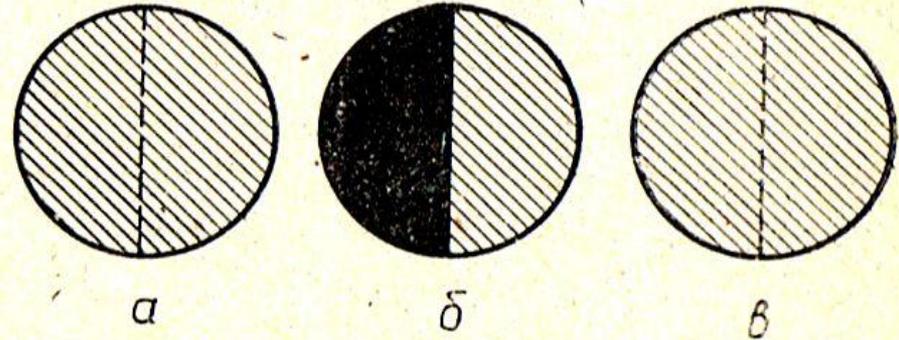
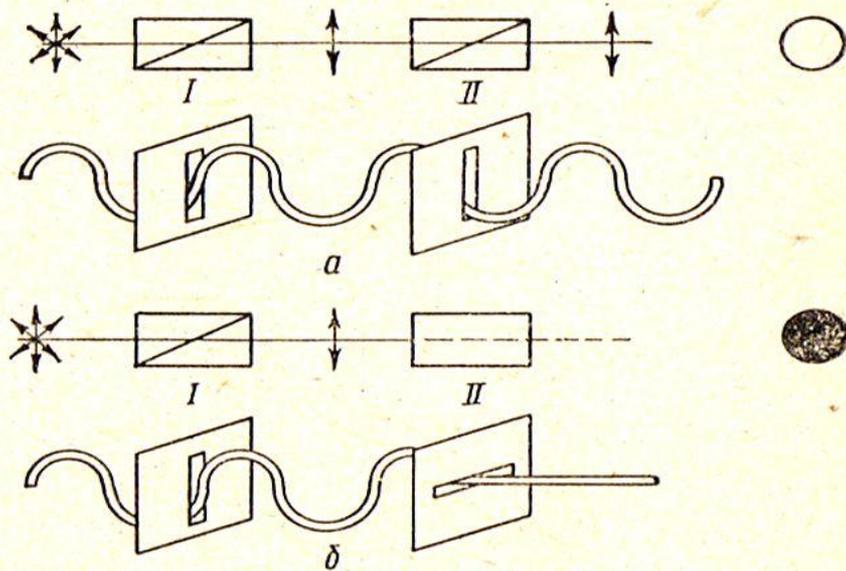
Двойное лучепреломление



Устройство поляриметра



1 — источник обыкновенного света; 2 — поляризатор; 3 — кварца с раствором; 4 — анализатор; 5 — видимое поле



№ 15-16. Попова
.Ф.

