

Теоретические и экспериментальные методы исследования в ХИМИИ

Лекции –18 ч.

Практические занятия – 18 ч.

(2 контрольные работы,
семестровое задание)

РЕЙТИНГОВЫЙ КОНТРОЛЬ

Наименование работ (кол.)	Баллы	Σ интервал баллов
Контрольные (2)	11, 15, 18	22 – 36
Семестровая (1)	19, 21, 24	19 – 24
Экзамен	-	20 – 40
Σ	-	61 – 100

Рекомендуемая литература

1. М. ОТТО. Современные методы аналитической химии – 2006. М.: Техносфера. – 543 с.
2. Л.А. Казицина, Н.Б. Куплетская. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. – 1979. М.: МГУ. – 236 с.
3. Б.С. Орлинсон. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии для исследования органических соединений. – Учебное пособие. – 2001. Волгоград: РПК «Политехник». – 103 с.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ОСНОВЫ СПЕКТРОСКОПИИ.

Диапазон электромагнитного спектра

- от радиоволн с $\lambda > 0,1$ см
- до γ -излучения с $\lambda > 10^{-11}$ м

Скорость распространения электромагнитного излучения зависит от среды

$$c = v \cdot \lambda$$

- на воздухе скорость света уменьшается на 0,03 %, т.к. $v - \text{const}$, то изменяется λ (вследствие периодической поляризации атомов и молекул)
- для практических целей $c = 3 \cdot 10^8$ м/с.

Взаимосвязь спектроскопических методов и областей электромагнитного спектра

Метод	Диапазон длин волн (частоты)	Изменение энергии
Ядерно-физические	0,005 – 1,4 Å	Ядра
Рентгеновские	0,1 – 100 Å	Внутренние электроны
УФ-вакуумный	10 – 180 нм	Валентные электроны
УФ-спектрометрия	180 – 400 нм	Валентные электроны
Фотометрия	400 – 780 нм	Валентные электроны
ИК-ближняя	780 – 2500 нм	Колебания молекул
ИК-средняя	4000 – 400 см ⁻¹	Колебания, вращения молекул
ИК-дальняя (микроволновая)	0,75 – 3,75 мкм	Вращение молекул
ЭПР	~ 3 см	Неспаренные электроны в магнитном поле
ЯМР	0,6 – 10 м	Ядерные спины в магнитном поле

Преломление света

$$n = \frac{c}{v}$$

c – скорость распространения света в вакууме

v – скорость распространения света в среде

n – показатель преломления зависит от длины волны излучения

Изменение n от λ называется дисперсией.

Для воздуха абсолютное значение

$$n = 1,0003$$

Относительный показатель

$$n = \frac{v_{\text{возд.}}}{v_{\text{среда}}}$$

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} = n_2$$

Для жидкостей эта величина
от 1,3 до 1,8.

(т.к. n_1 для воздуха ~ 1 ;
 n_2 – более плотная среда)

Для твердых тел – до 2,5.
Точность до 0,001.

Принципиальная блок-схема оптического спектрометра



Источник излучения *(для непрерывного спектра)*

ОБЛАСТЬ СПЕКТРА	ИСТОЧНИК ИЗЛУЧЕНИЯ
УФ-вакуумная	Аргонные, ксеноновые лампы
УФ-спектрометрическая	Ксеноновые, водородные, дейтериевые лампы
Фотометрия	Вольфрамовые, галогеновые лампы
ИК-ближняя	Вольфрамовые лампы, штифты Нернста, нихромовые излучатели, глобары
ИК-основная	Штифты Нернста, нихромовые излучатели, глобары.

Дисперсия и разрешающая способность монохроматора

Линейная $D = \frac{dy}{d\lambda}$

Обратная $\frac{1}{D} = \frac{d\lambda}{dy}$

Разрешающая способность (R)

[нм/мм; Å/мм]

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

λ – средняя длина волны 2-х линий;
 $\Delta\lambda$ – разность этих длин волн;

Для призмы:

$$R = b \frac{dn}{d\lambda}$$

b – ширина основания призмы;

Для дифракционной решетки:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN$$

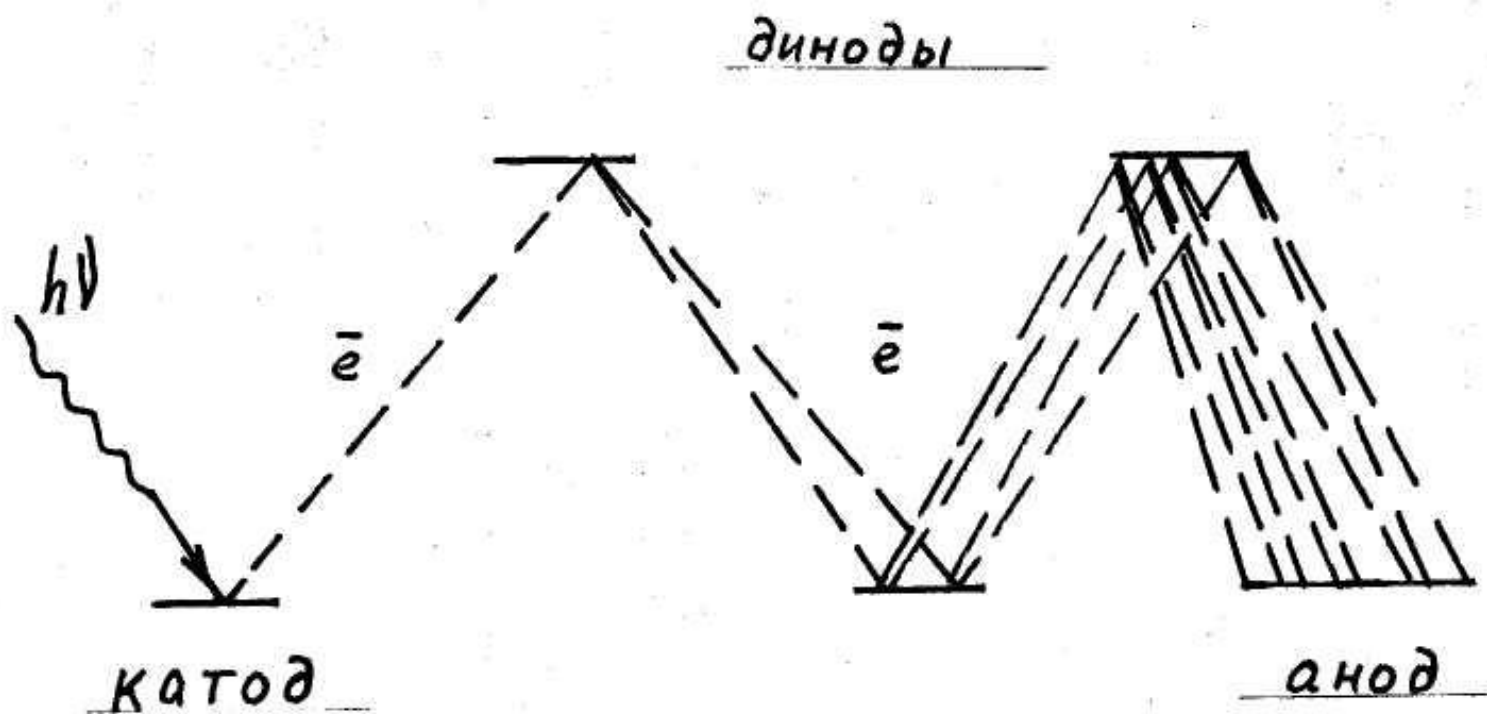
m – порядок отражения;
 N – число штрихов;

Например: решетка 1200 штрихов/мм при $\lambda=500$ нм, обычно $m=1$

$$\Delta\lambda = \lambda/mN = 500/1 \cdot 1200 = 0,42 \text{ нм}$$

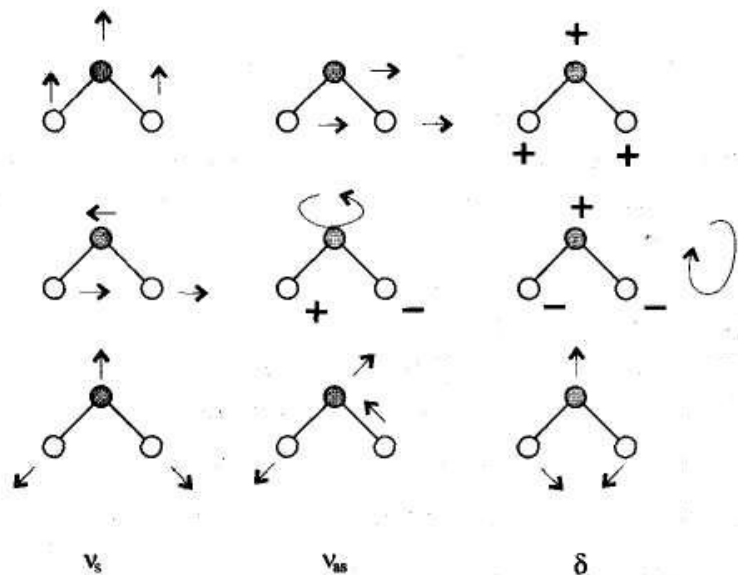
Приемники излучения.

Фотоэлектронный умножитель



ИК-спектроскопия

(a)

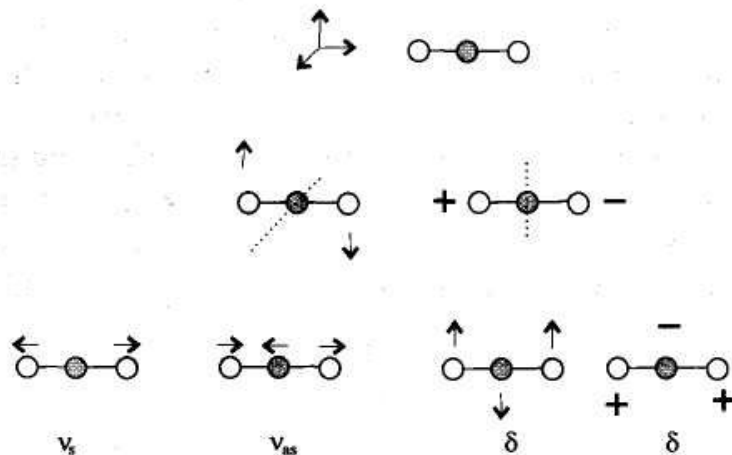


3 возможности
поступательного движения

3 возможности
вращательного движения

3 возможности
колебательного движения

(б)



3 возможности
поступательного движения

2 возможности
вращательного движения

4 возможности
колебательного движения

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

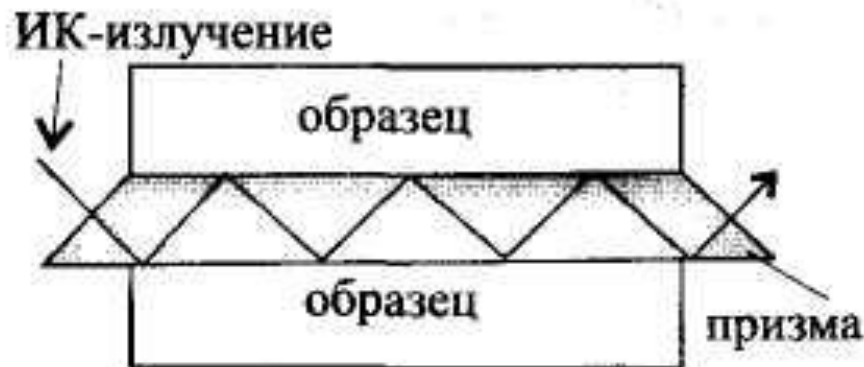
ν – частота характеристического колебания;

π – 3,14;

c – скорость света в вакууме;

k – модуль упругости химической связи;

μ – приведенная масса молекулы $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$



Источники излучения

- ИК_{бл.} – 12800-4000 см⁻¹ (780-2500 нм) – вольфрамовая лампа
- ИК_{дал.} – 200-10 см⁻¹ (50-100 мкм) – Hg-разрядные лампы
- ИК_{осн.} – 4000-670 см⁻¹ (2,5-15 мкм) глобар (SiC) – 1350°C

Штифт Нернста

смесь окислов иттрия, тория, циркония) –1900 °С,
нихром – до 800 °С

Монохроматоры

Кварц 0,16 – 2,8 мкм

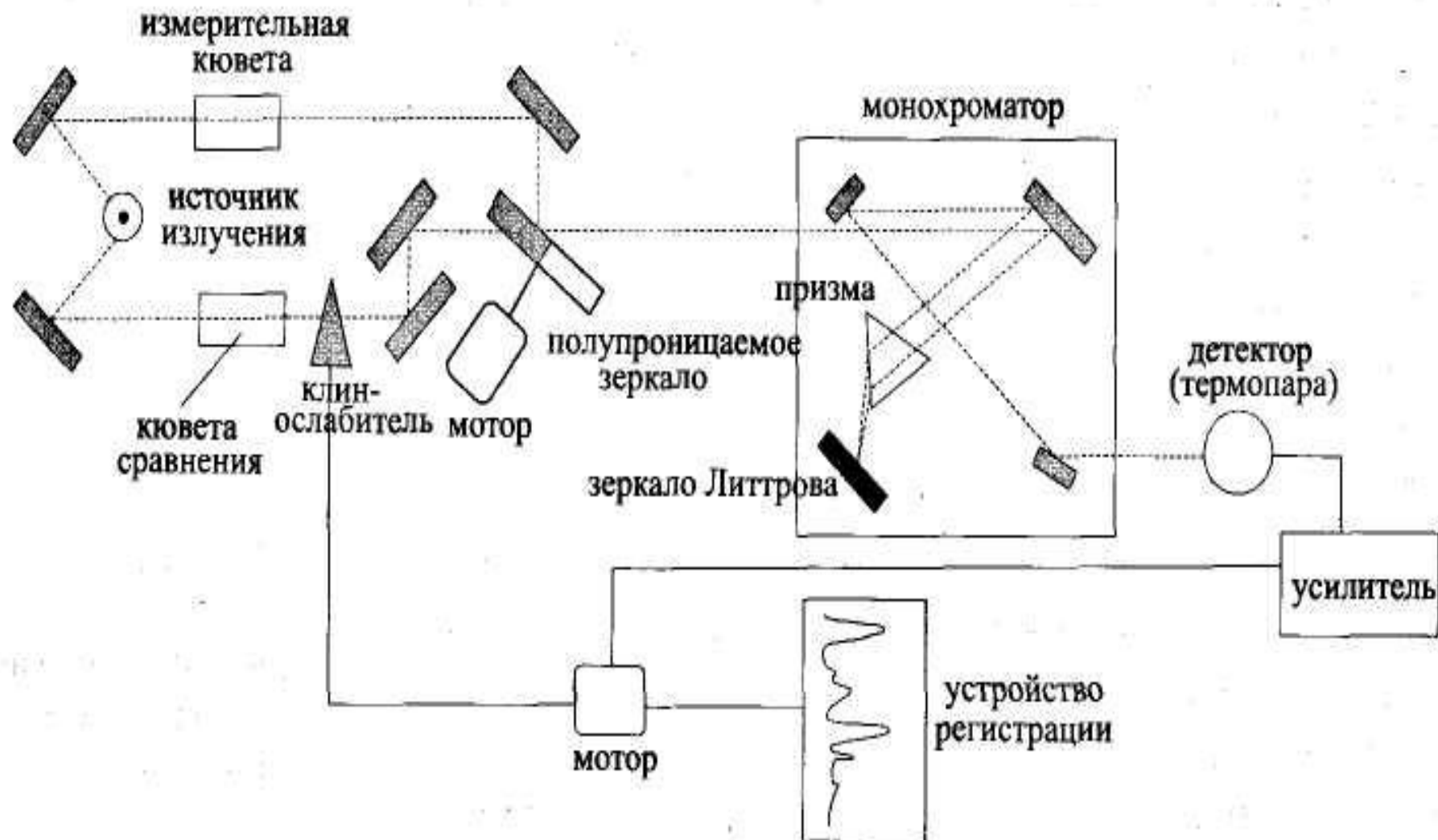
NaCl 2,5 – 15 мкм

KBr 12 – 25 мкм

CsJ 20 – 50 мкм

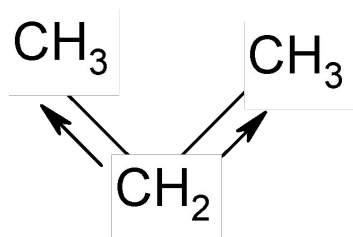
LiF2 – 6 мкм

Устройство ИК-спектрометра

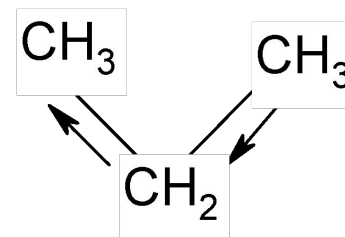


Взаимодействие колебаний

Соотношение k для $C-C$, $C=C$, $C\equiv C$ составляет 1:2:3

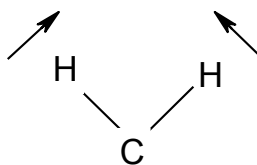


$$\delta_s = 868 \text{ см}^{-1};$$

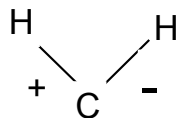


$$\delta_{as} = 1049 \text{ см}^{-1}.$$

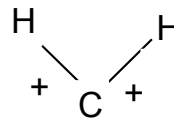
Основные типы деформационных колебаний



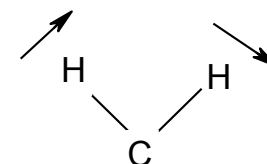
ножничные



крутильные



веерные



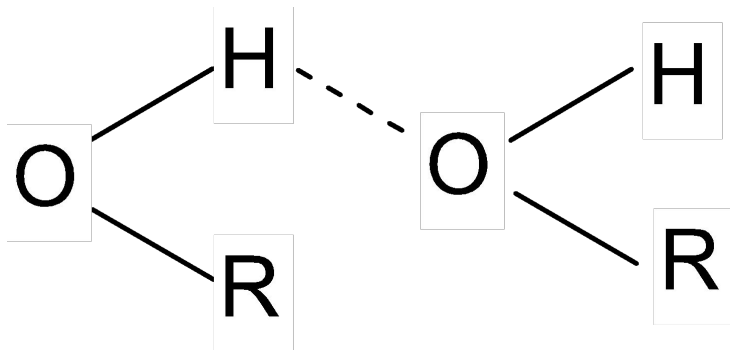
маятниковые

Факторы, влияющие на величины характеристических частот в ИК-спектрах

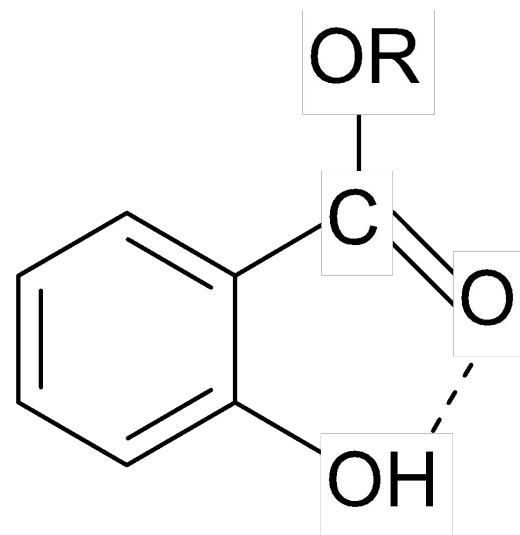
Агрегатное состояние:

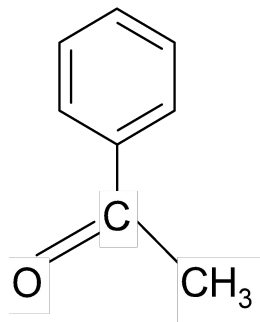
- ацетон (газ), для C=O: 1742 см^{-1}
- ацетон (жидк.), для C=O: 1718 см^{-1}

Межмолекулярное взаимодействие

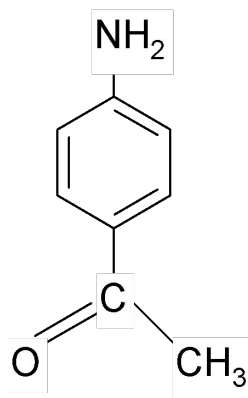


Внутримолекулярное взаимодействие

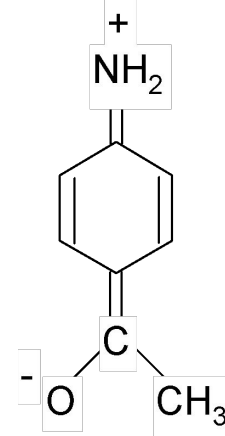




для C=O $\nu = 1691 \text{ см}^{-1}$



«а»

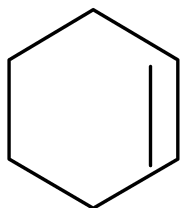


«б»

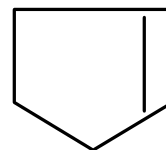
для C=O $\nu = 1677 \text{ см}^{-1}$

Для других заместителей в п-положении:

$\text{CH}_3 = 1677 \text{ см}^{-1}$; $\text{NO}_2 = 1700 \text{ см}^{-1}$; $\text{Cl} = 1692 \text{ см}^{-1}$; $\text{Br} = 1693 \text{ см}^{-1}$

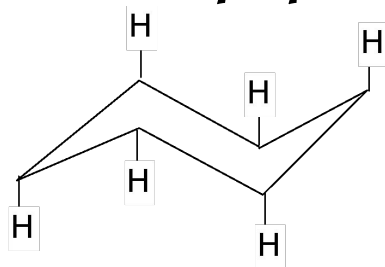


1646 см^{-1}

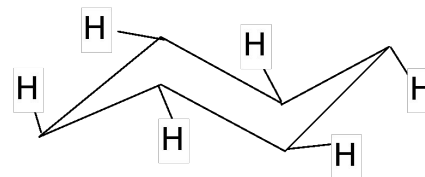


1566 см^{-1}

Конформационные эффекты



аксиальные

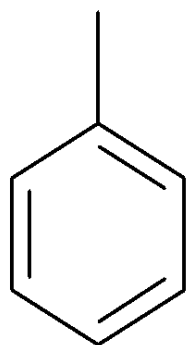


экваториальные

Типичные области поглощения в ИК-спектрах органических соединений

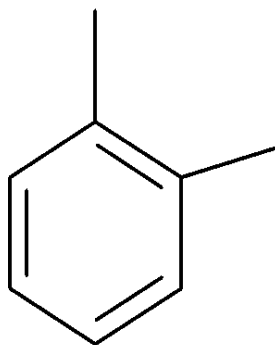
Колебания	Класс веществ	ν , см ⁻¹
C—H, валентные	алифатические	2800-3000
C—H, валентные	ненасыщенные	3000-3100
C=C, валентные	алкены	1630-1680
C=C, валентные	ароматические	1500-1600
C≡C, валентные	алкины	2100-2260
C—H, деформационные	алкены, аромат.	700-1000

Частоты деформационных (вещерных) колебаний, см⁻¹

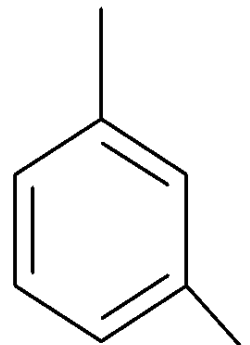


690-715

730-770

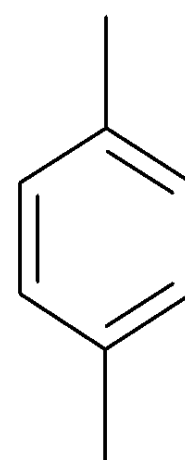


755-770



750-870

860-900



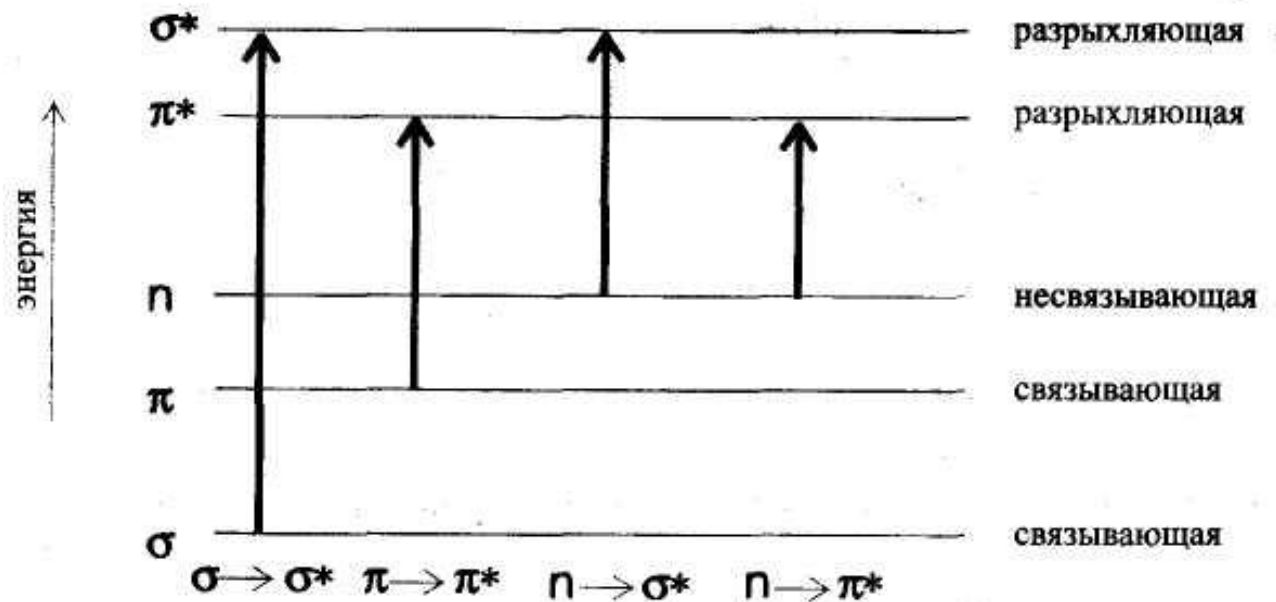
800-860

Частоты характеристических колебаний некоторых функциональных групп

Функциональная группа	ν , см ⁻¹	I
O–H	3200-3650	~
N–H	3300-3500	ср.
C–O	1050-1300	сильн.
C=O	1690-1760	сильн.
NO ₂	1330-1370	сильн.

УФ-видимая спектроскопия

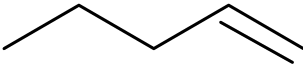
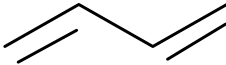
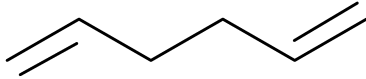
Поглощаемая длина волны, нм	Цвет	Дополнительный цвет
400–435	фиолетовый	желто-зеленый
435–480	синий	желтый
480–490	голубой	оранжевый
490–500	зелено-голубой	красный
500–560	зеленый	пурпурный
560–580	желто-зеленый	фиолетовый
580–595	желтый	синий
595–610	оранжевый	голубой
610–750	красный	зелено-голубой



Характеристики $n \rightarrow \pi^*$ переходов для некоторых хромофорных групп

Группа	$\lambda_{\max}$, нм	$\epsilon_{\max}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
$>\text{C}=\text{N}-$	240	159
$>\text{C}=\text{O}$	280	20
$-\text{N}=\text{N}-$	350	12,6
$>\text{C}=\text{S}$	500	10
$-\text{N}=\text{O}$	660	20

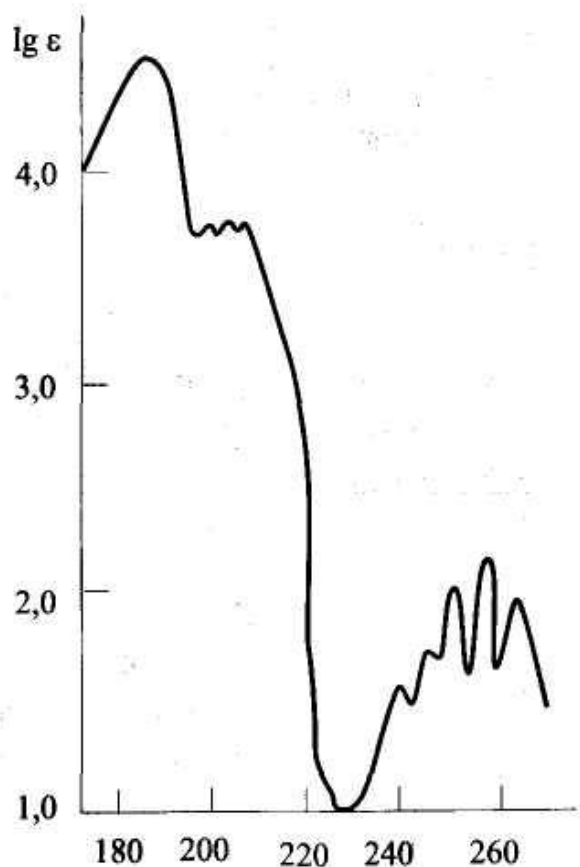
**При сопряжении хромофорных групп
батохромное смещение усиливается:**

			
λ , нм	184	217	185
$\epsilon_{\max}$	10^4	$2,1 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$

Границы использования некоторых растворителей

Растворитель	Граница прозрачности
н-Гексан	195
Этанол	200
Хлороформ	240

Спектр поглощения бензола в УФ-области.



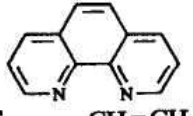
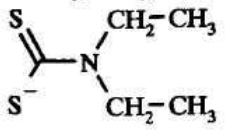
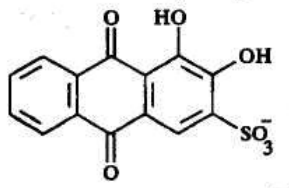
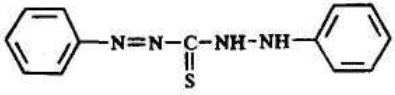
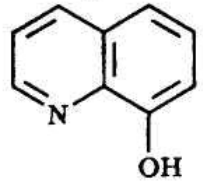
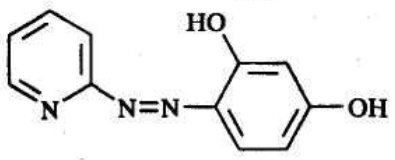
Смещение максимума поглощения в замещенных производных бензола

Заместитель	λ_{max} , нм	ϵ_{max} , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
отсутствует	254	204
CH_3	261	225
Cl	263	190
OH	270	1450
CN	271	1000
COOH	273	970
NH_2	280	1430

Количественный анализ

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot b, \text{ где } \varepsilon_{\lambda} - [\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}]; b - [\text{см}]; c - [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}]$$

Органические реагенты для фотометрического определения металлов.

Донорн. атомы	Реагент	Структурная формула	Определяемые ионы
N	1,10-фенантролин		$\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{+}$
S	Диэтилдитиокарбамат		$\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$
O	Ализарин S		Al^{3+}
N-S	Дитизон		$\text{Bi}^{3+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ag}^{+}, \text{Hg}^{2+}$
N-O	8-Оксихинолин		$\text{Fe}^{3+}, \text{Mo(VI)}, \text{V(V)}$
	Пиридил-азо-резорцин (ПАР)		$\text{Fe}^{3+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{V(V)}$

При $\varepsilon_{\lambda} = 4 \cdot 10^4 (\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$,
 $A = 10^{-2}$; $b = 1 \text{ см}$

$$c = \frac{A}{\varepsilon_{\lambda} \cdot b} = \frac{10^{-2}}{4 \cdot 10^4 \cdot 1} = 2,5 \cdot 10^{-7}$$

(моль · л⁻¹)

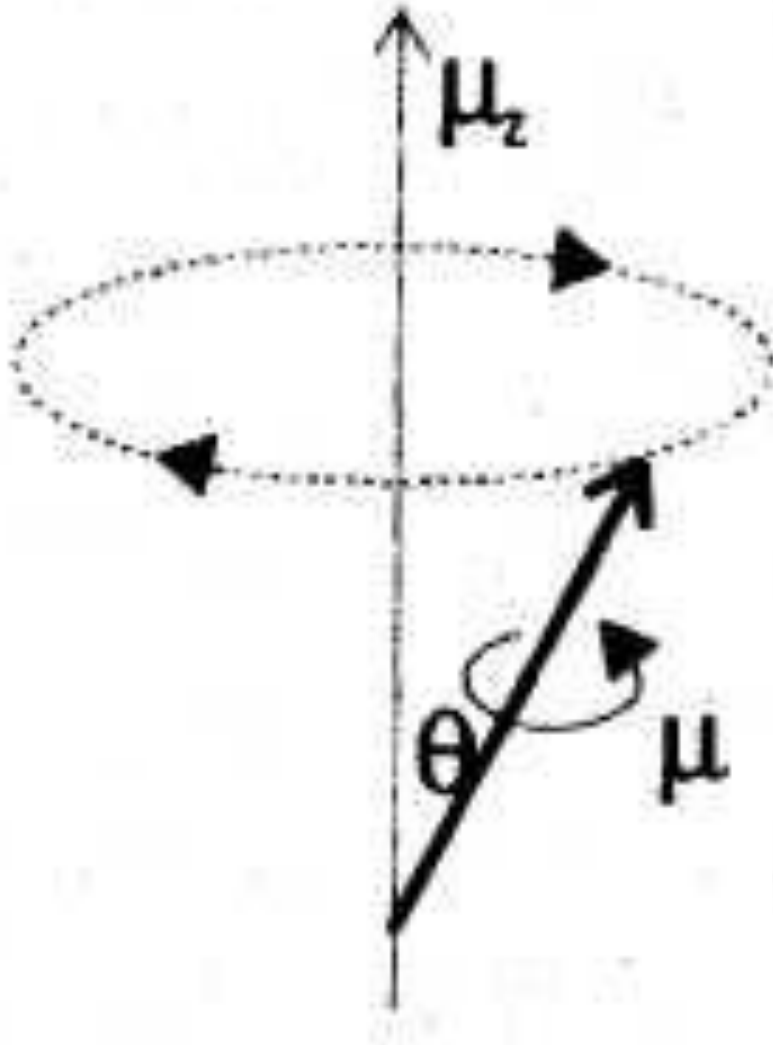
Если ММ=50,
 то это – 10 нг/мл

Спектроскопия ЯМР

Частоты измерений и соответствующие плотности магнитного потока
в спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C

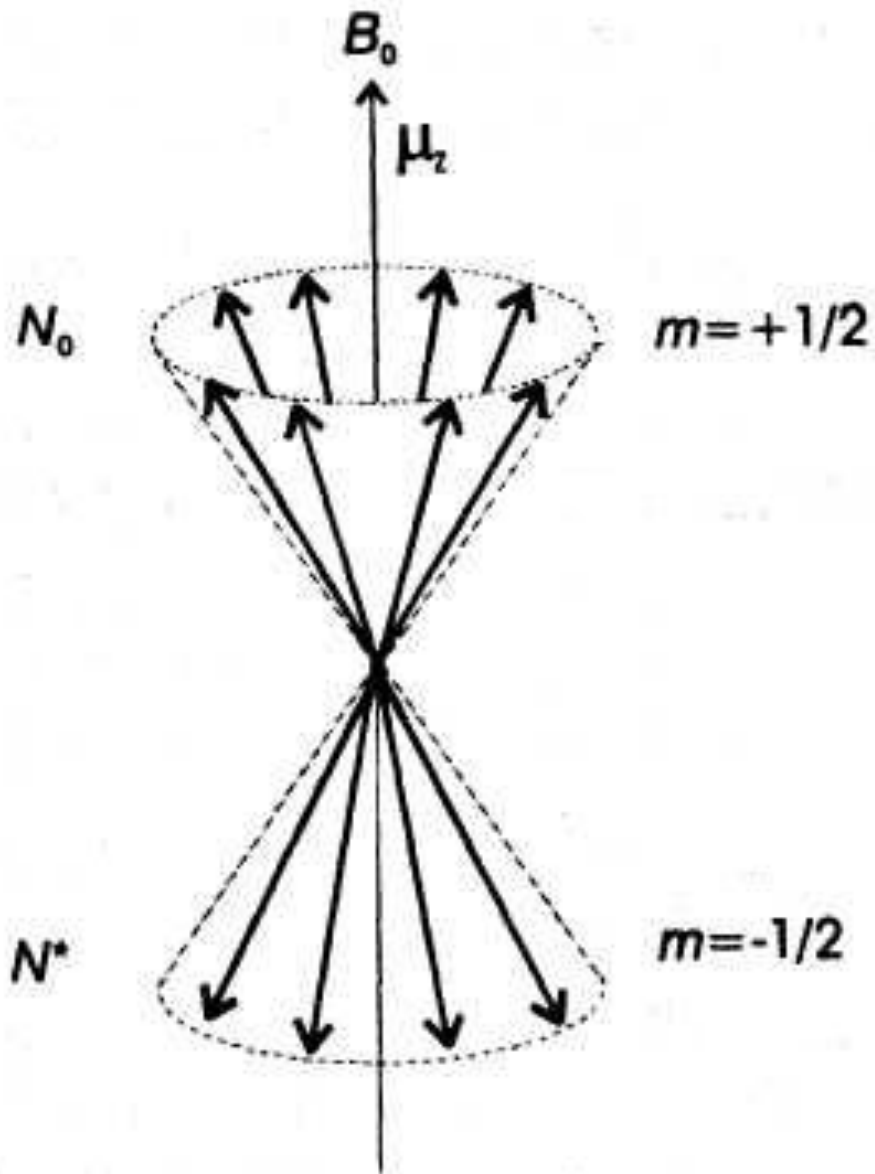
B_0 , Тл	Частота измерения, МГц	
	^1H	^{13}C
1,41	60	15,1
1,88	80	20,1
2,11	90	22,63
2,35	100	25,15
4,70	200	50,3
5,87	250	62,9
7,05	300	75,4
9,40	400	100,6
11,74	500	125,7
14,09	600	150,9

Прецессия вращающегося магнитного ядра под действием магнитного поля



$$\Delta E = -\mu_z B_0 = -\mu B_0 \cos \theta$$

Двойной конус прецессии для ядра со спином $1/2$



$$B_{\text{эф.}} = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma) B_0$$

σ – константа экранирования;

С учетом эффекта экранирования условие резонанса:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma)$$

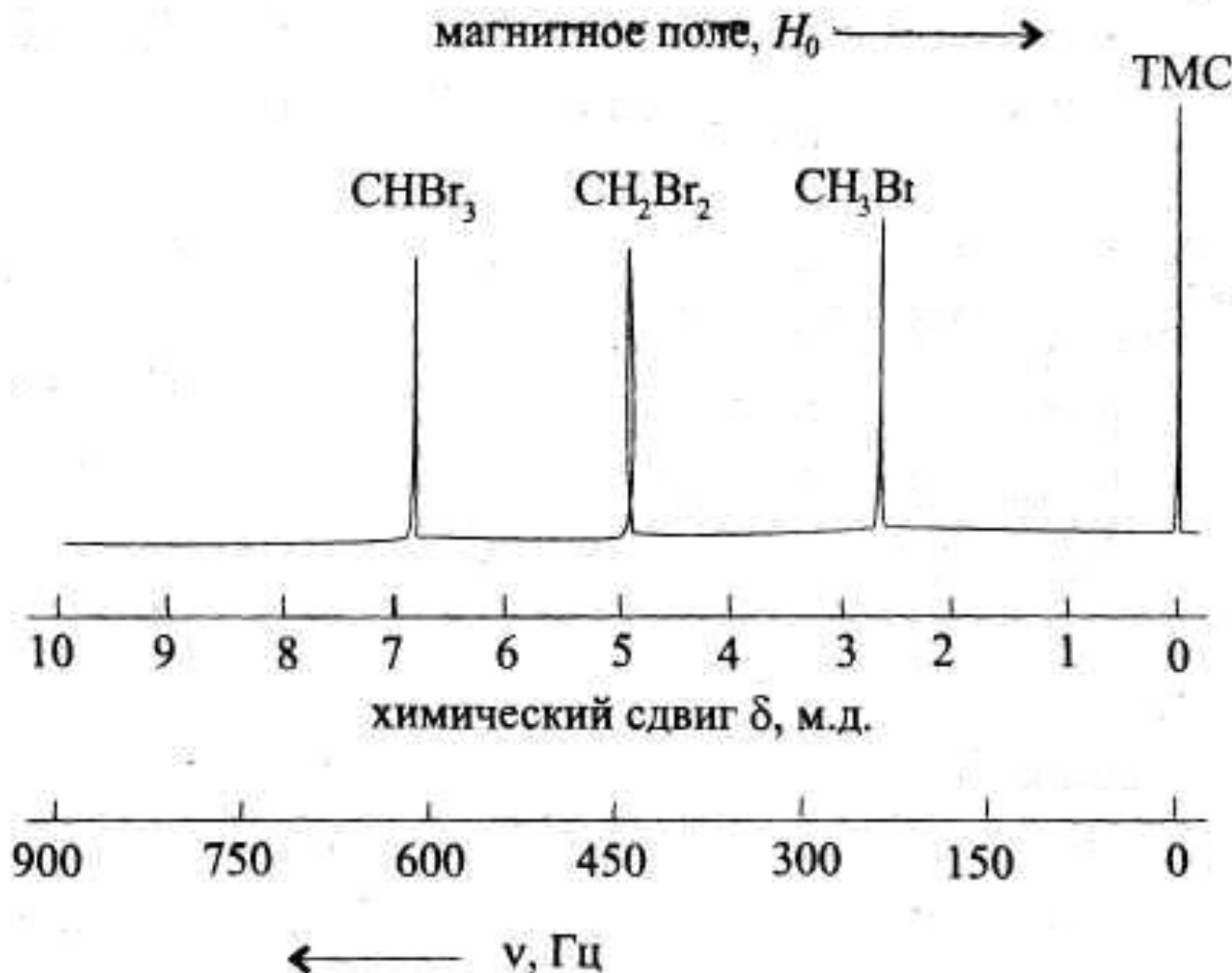
$$\Delta B = B_X - B_{\text{ТМС}}$$

$$\Delta \nu = \nu_X - \nu_{\text{ТМС}} = \frac{\gamma}{2\pi} \Delta B$$

$\Delta\nu$ преобразуют в безразмерную величину δ в млн. долях:

$$\delta_x = 10^6 \frac{\Delta\nu}{\nu}$$

для TMC –
стандарт $\delta = 0$



Диамагнитное экранирование

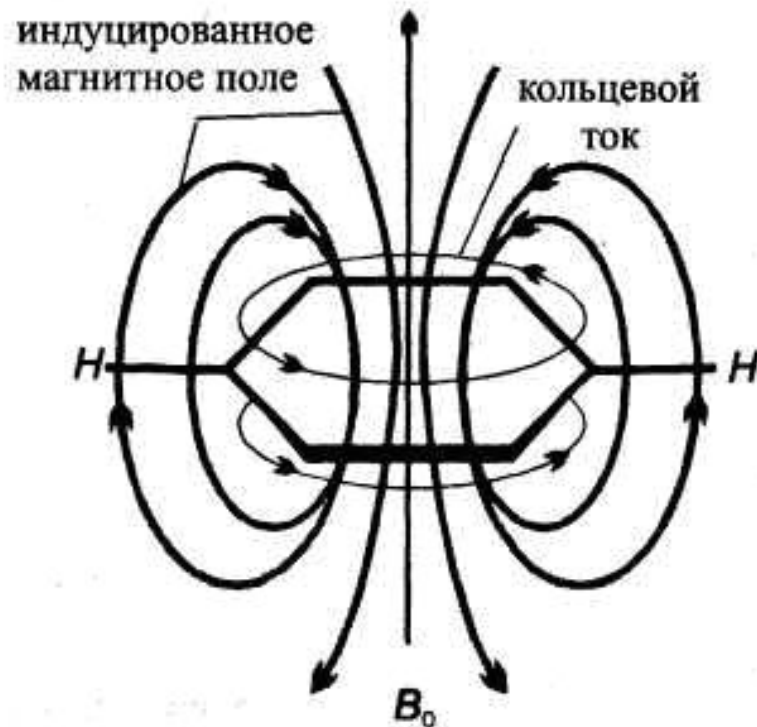
*Уменьшается с ростом электроотрицательности заместителя,
т.е. увеличивается хим. сдвиг:*

CH_3X , δ , м.д. (X); 2,16 (J); 2,68 (Br); 3,05 (Cl); 4,27 (F)

Анизотропное экранирование

Изменение δ , м.д.:

бензол	7,3;
этилен	5,8;
ацетилен	2,9;
этан	0,9.



Спектроскопия ЯМР (продолжение)

Некоторые ядра, имеющие собственный магнитный момент:

H^1 ; C^{13} ; P^{31} ; F^{19} ; N^{15} имеют ядерный спин:

$$J = \frac{1}{2}$$

Потенциальная энергия ядра

$$\begin{array}{lll} 1. & E = \frac{\gamma m h}{2\pi} B_o & 2. & E_{+1/2} = -\frac{\gamma h}{4\pi} B_o & 3. & E_{-1/2} = \frac{\gamma h}{4\pi} B_o \\ 4. & \Delta E = \frac{\gamma h}{2\pi} B_o & 5. & \Delta E = h \nu_o & 6. & h \nu_o = \frac{\gamma h}{2\pi} B_o \\ & & 7. & \nu_o = \frac{\gamma}{2\pi} B_o & & \end{array}$$

γ – гиромагнитное отношение (Тл/с);

m – магнитное квантовое число;

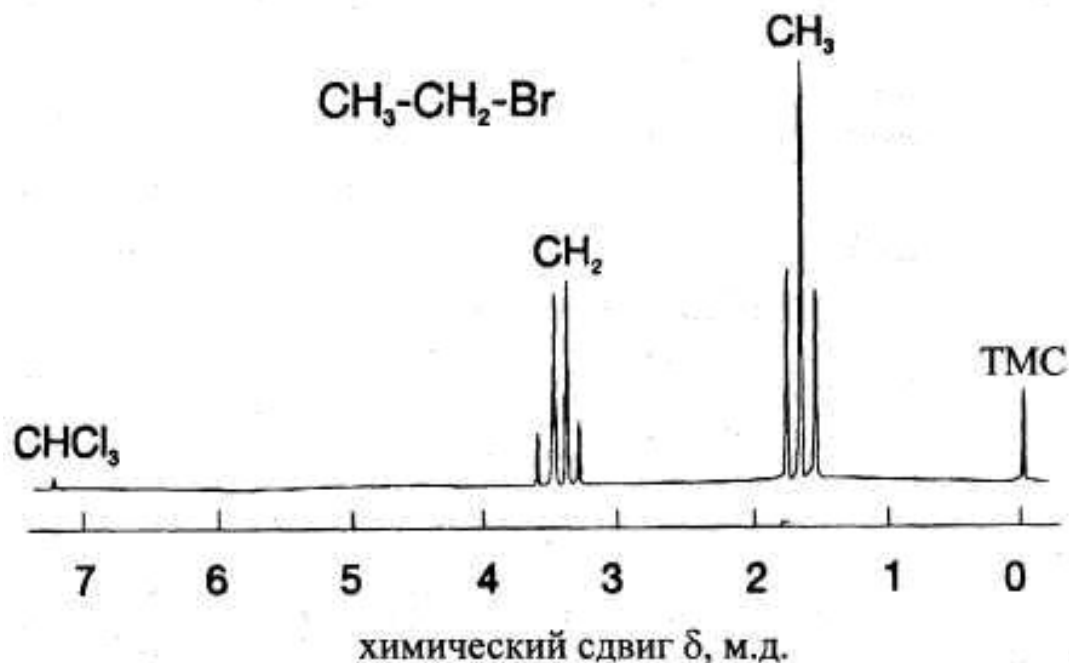
h – const Планка;

B_o – плотность внешнего магнитного потока (МГц).

Гиромагнитное отношение наиболее важных ядер

Изотоп	$\gamma, 10^7 \text{ Тл/с}$
H^1	26,752
C^{13}	6,728
N^{15}	2,712
P^{31}	10,841
F^{19}	25,1181

Спин-спиновое взаимодействие



Соотношение интенсивностей

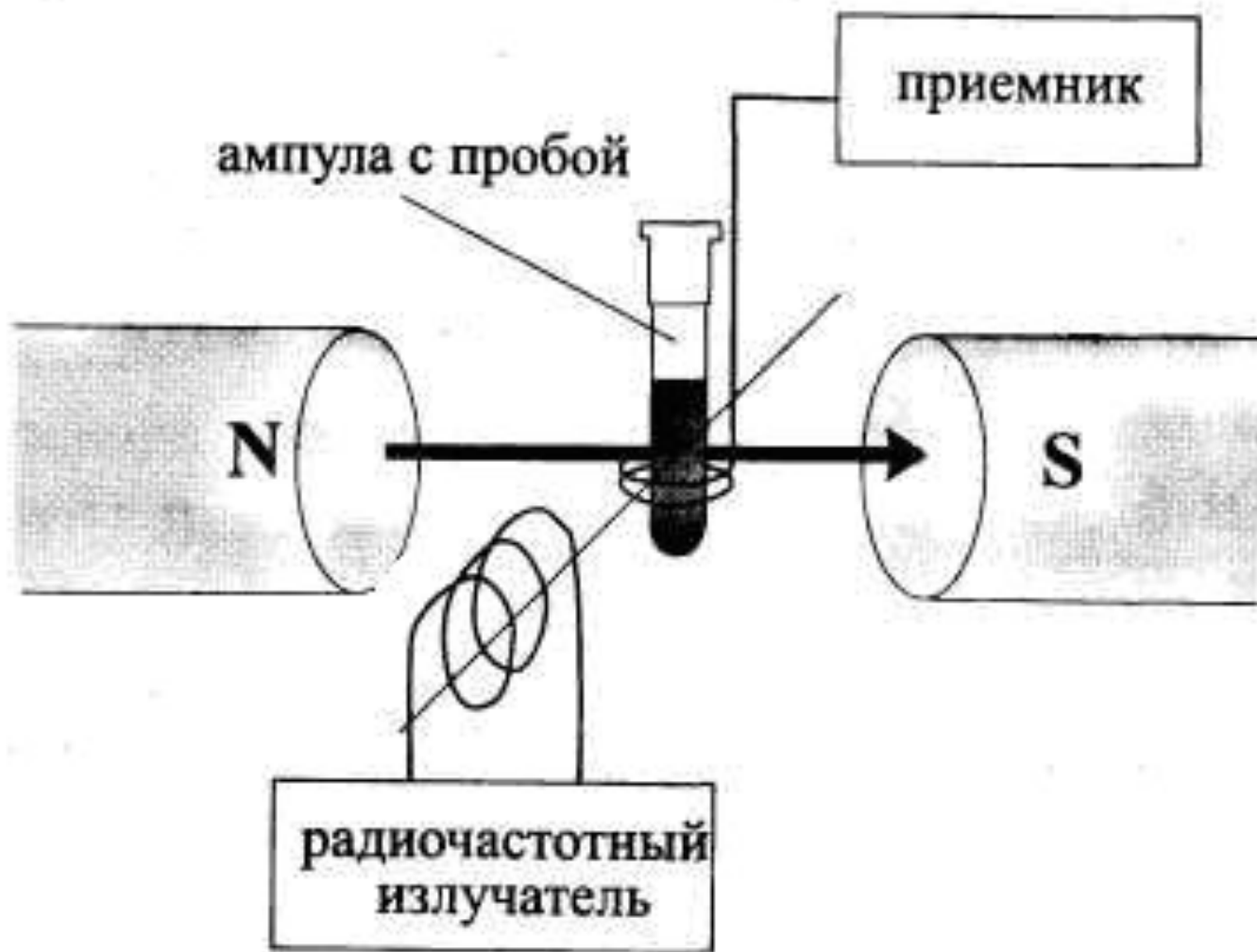
$$\text{CH}_3 = 1 : 2 : 1$$

$$\text{CH}_2 = 1 : 3 : 3 : 1$$

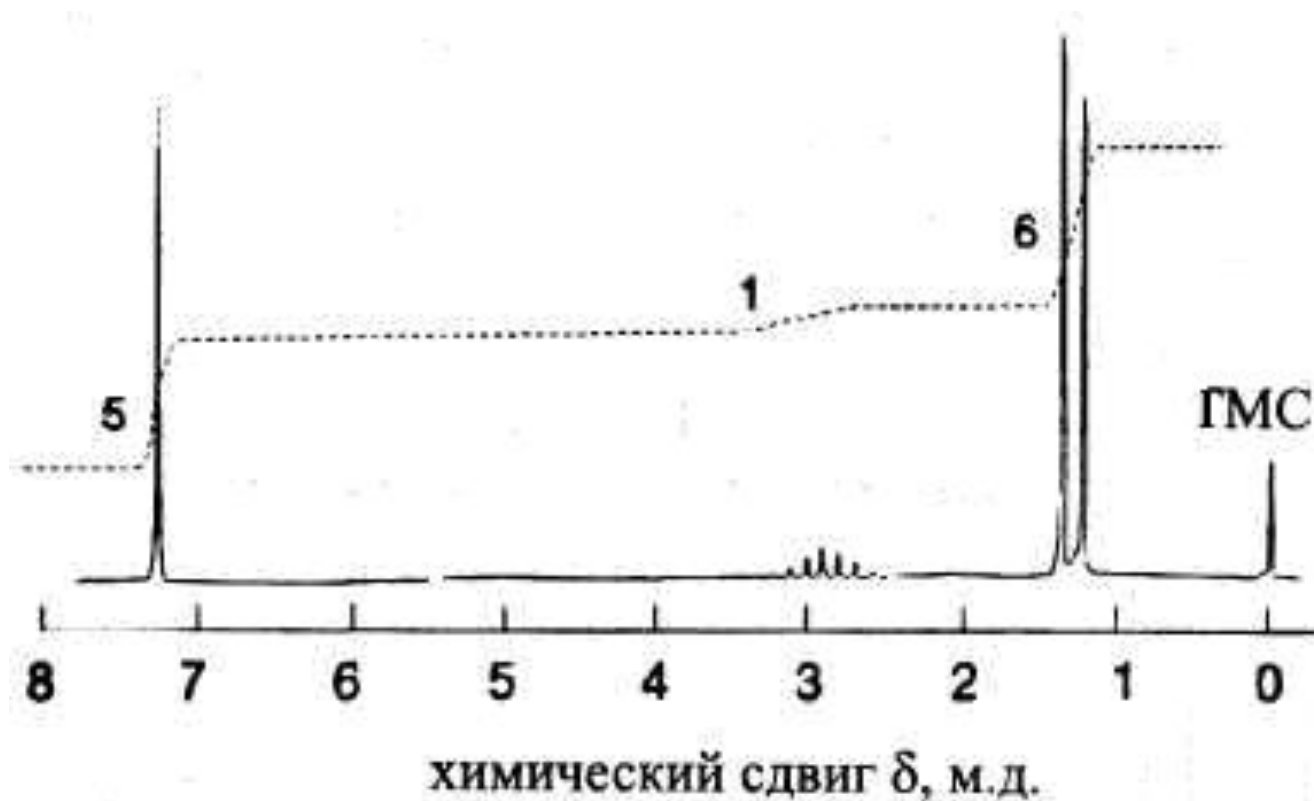
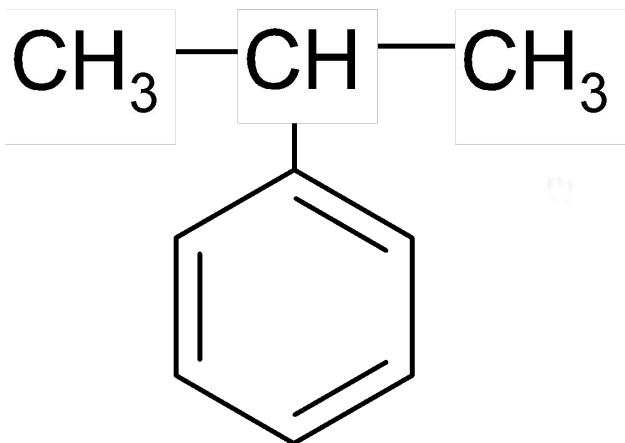
Структура мультиплетных сигналов в спектрах ЯМР первого порядка для ядер со спином $J = 1/2$

Число соседних взаимодействующих ядер	Мультиплетность	Отношение интенсивностей компонент
0	синглет (1)	1
1	дублет (2)	1 : 1
2	триплет (3)	1 : 2 : 1
3	квартет (4)	1 : 3 : 3 : 1
4	квинтет (5)	1 : 4 : 6 : 4 : 1
5	секстет (6)	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1
6	септет (7)	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1

Схема устройства ЯМР-спектрометра



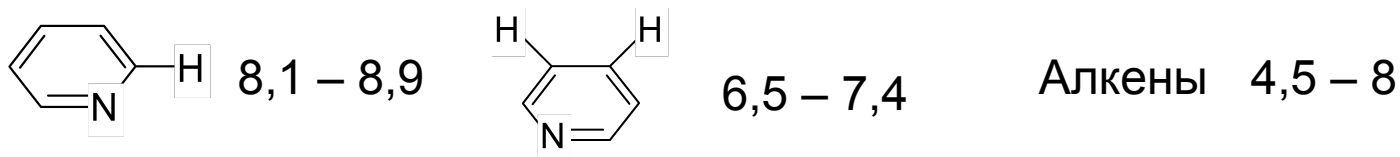
ЯМР-спектр изопропилбензола (кумола)



Области химических сдвигов ядер H^1 (м.д.):

Карбоновые кислоты	(OH)	9 – 12
Альдегиды	(C=O)	9,5 – 10,5
Фенолы	(OH)	4 – 10
Спирты	(OH)	1 – 5,2
Амины	(NH ₂)	3,6 – 4,8

Гетероароматические протоны:



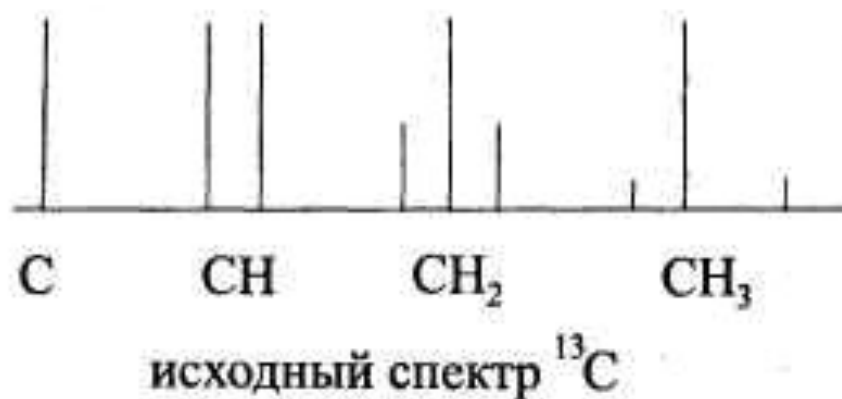
Количественный анализ

S пика $\equiv$ с

$$m_x = m_{cm} \cdot \frac{N_{cm}}{N_x} \cdot \frac{M_x}{M_{cm}} \cdot \frac{A_x}{A_{cm}}$$

m – масса вещества;
 N – число протонов в группировке;
 A – площадь пика;
 M – молярная масса вещества;
 x – определяемое вещество;
 $cm.$ – стандарт.

Спектроскопия ЯМР – C^{13}

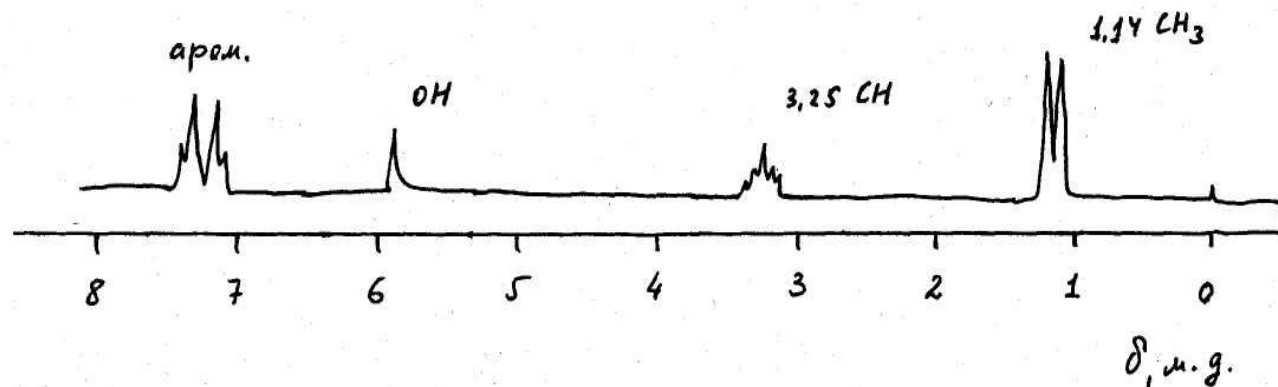
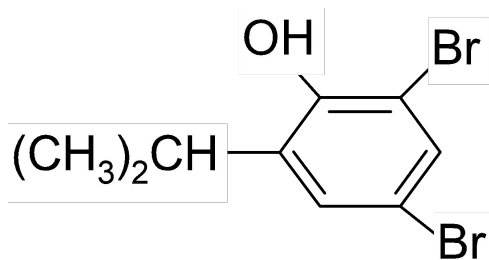
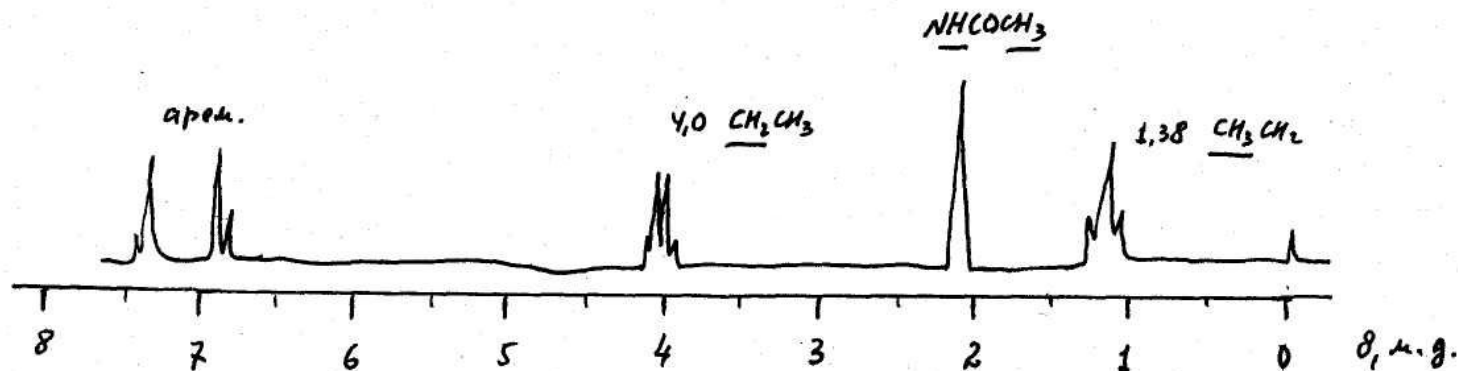
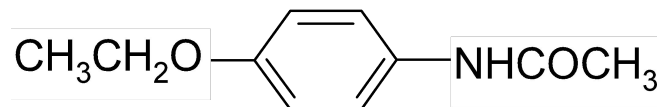


Химические сдвиги ядер C^{13} в органических соединениях

Соединения	δ , м.д.
Кетоны	200-228
Альдегиды	182-208
Кислоты	170-180
Алкены	105-122
Ароматические	111-135
алкины	75-92
С (четвертичный)	30-50
С (третичный)	33-60
С (вторичный)	20-45
С (первичный)	7-30
<u>Растворители:</u>	
$(CH_3)_2O$	30
CH_3OH	50
$CHCl_3$	80
C_6H_6	98

ПМР-спектры отдельных органических соединений

Фенацетин



Насыщенные циклические соединения

δ, м.д.

0,22-0,40

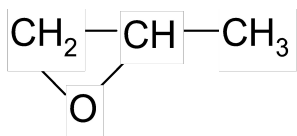
1,0-1,4

2,54

3,3-3,6

Циклопропаны

(алканы)



–O–CH₂– (линейн.)

Непредельные соединения

Олефины

δ, м.д.

– CH = CH – X

β α

J_{чис} = 8-13 Гц

J_{транс} = 14-18 Гц

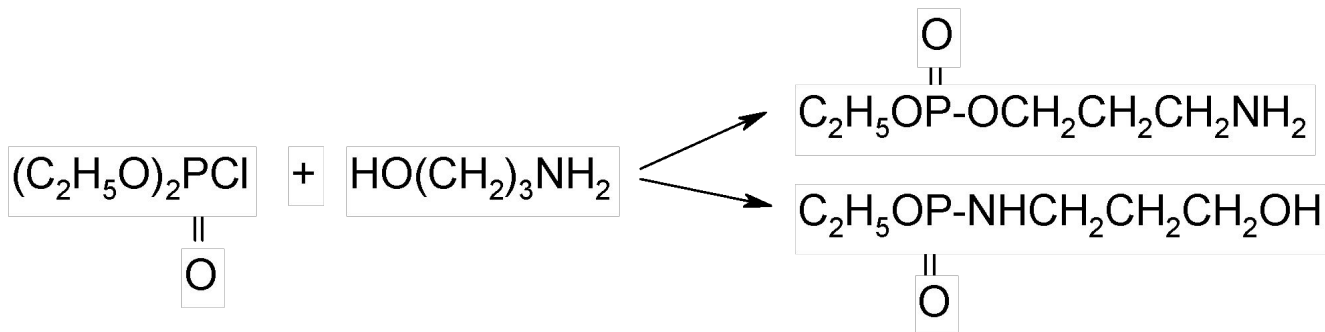
Ацетилены δ, м.д.

~ 2,3 – 2,9

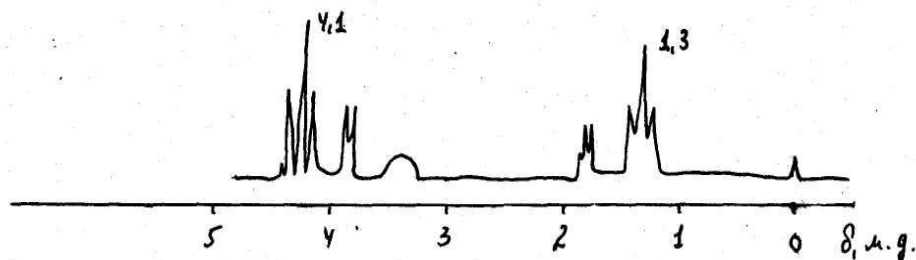
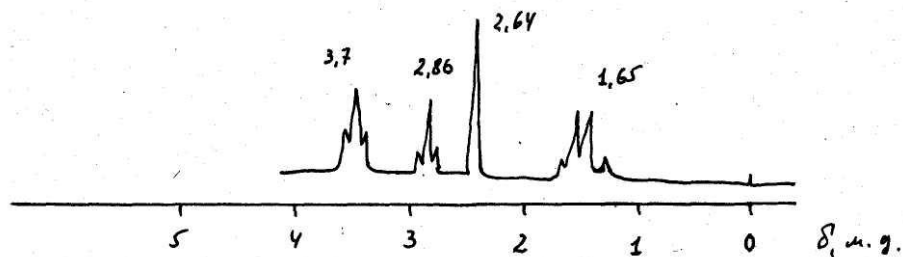
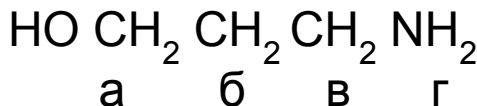


Симметричный квадруплет в ПМР-спектре
п-замещенных производных бензола

Задача № 1 Реакция диэтоксифосфинохлорида с пропаноламином может идти по 2-м направлениям (по OH-гр. и по NH₂ гр.)

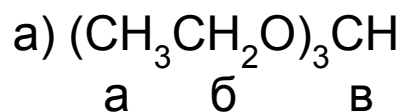


Определить направление реакции, если даны ПМР-спектры: 1) исходного

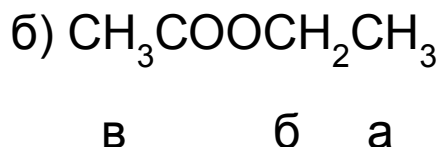


Задача № 2

Какой ЯМР-Н¹ спектр можно ожидать для следующих соединений:



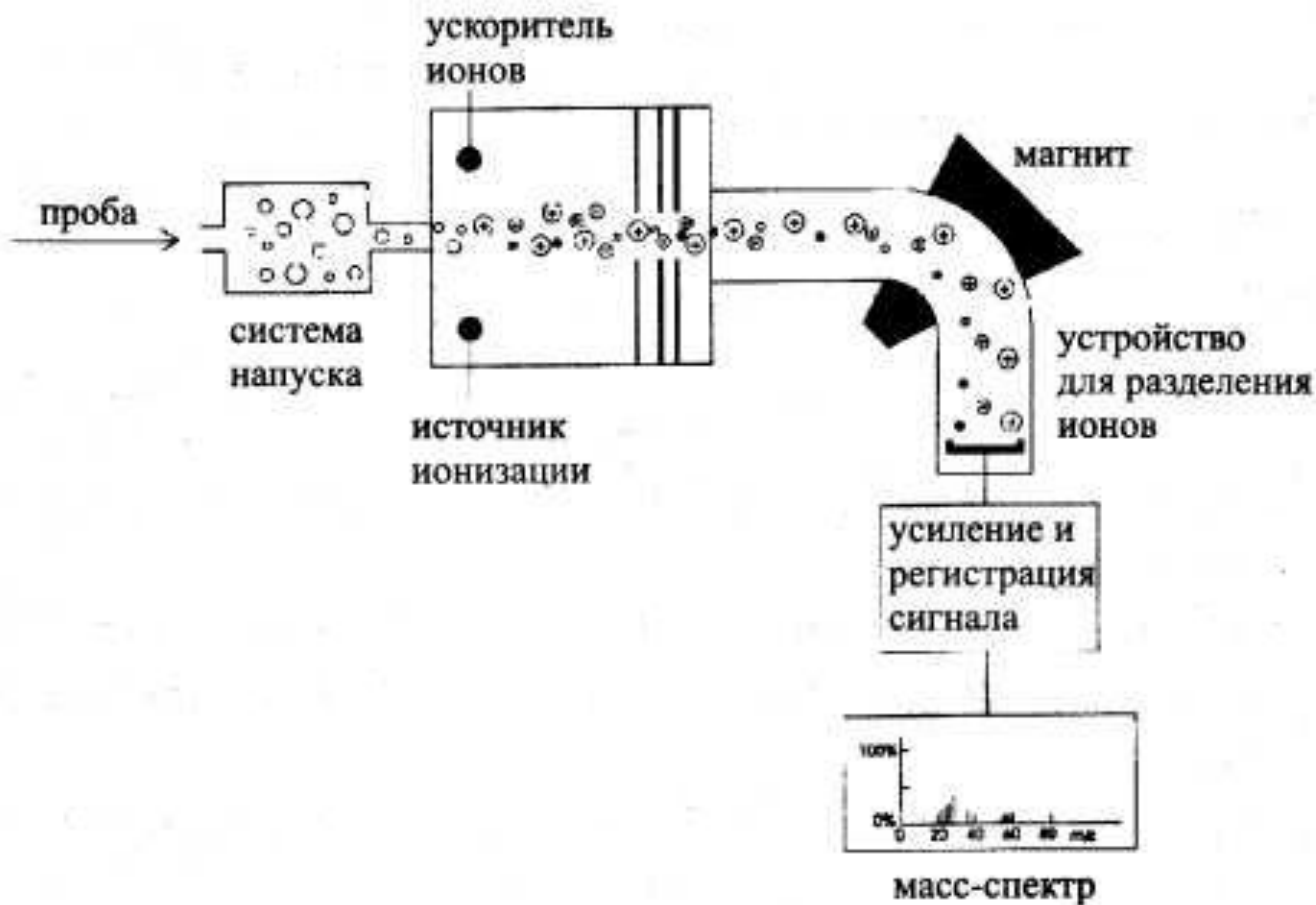
а - 1,1-1,3 – триплет,
б – 2,3-3,6 – квадруплет,
в – 5,3 – синглет.



а - 1,1-1,3 – триплет,
б – 3.9-4,3 – квадруплет,
в – 1,9 -2,2 – синглет.

МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ

Схема устройства масс-анализатора



Разрешающая способность масс-анализаторов:

$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

Разрешение порядка нескольких тысяч необходимо для разделения следующих ионов:

Ион	m
C_2H_4^+	28,0313
CH_2N^+	28,0187
N_2^+	28,0061
CO^+	27,9949

Тогда как для регистрации ионов NH_3^+ и CH_4^+ с ММ соответственно 17 и 16 достаточно разрешения $R=50$.

Поведение ионов в магнитном анализаторе

1) $zU = \frac{1}{2}mv^2$ z – заряд иона;
 U – ускоряющее напряжение;
 m – масса иона;
 v – скорость иона.

2) $F_L = zHv$ – отклоняющая сила Лоренца
 H – напряженность магнитного поля.

3) $F_z = \frac{mv^2}{r}$ – центробежная сила
 r – радиус траектории иона.

В состоянии динамического равновесия:

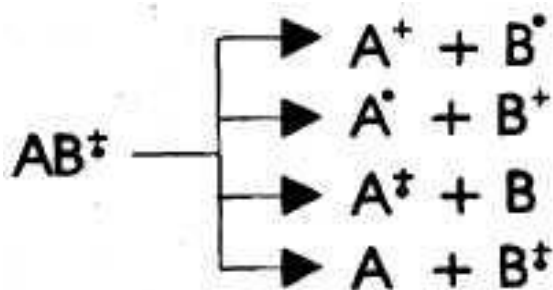
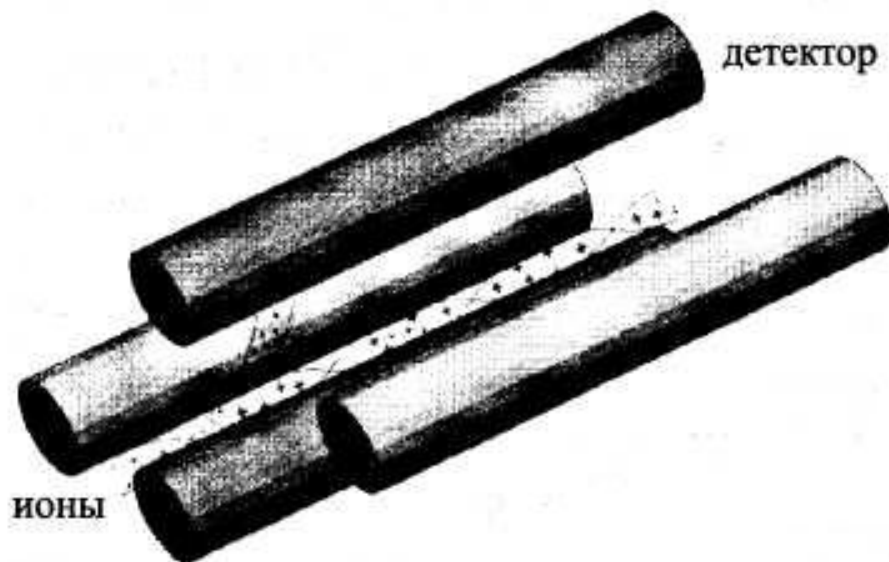
4) $F_L = F_z; \quad zHv = \frac{mv^2}{r}$

Преобразовав уравнение 1 и 4 получим:

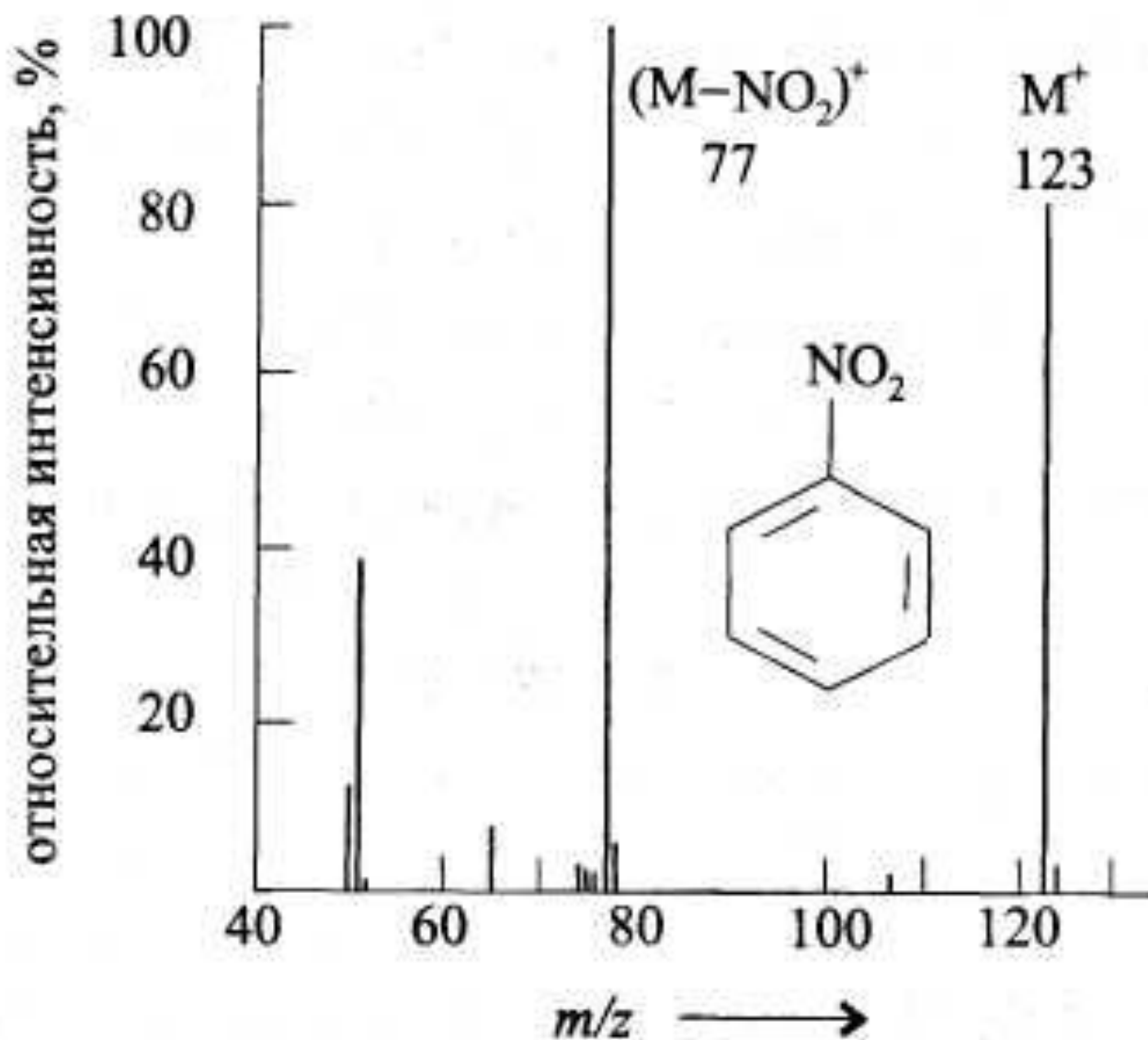
5) $\frac{m}{z} = \frac{H^2 \cdot r}{2U}$

Квадрупольные масс-спектрометры

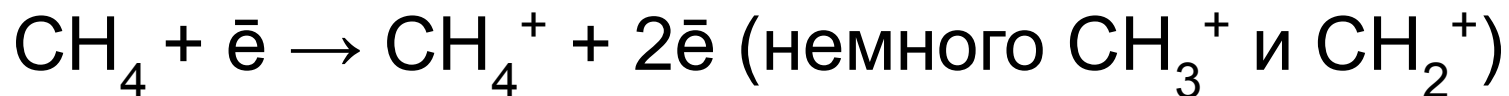
Расположение электродов в квадрупольном масс-анализаторе



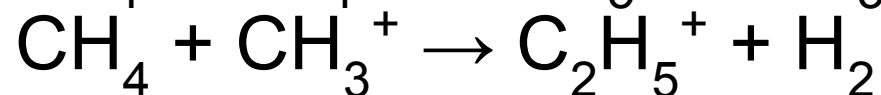
Масс-спектр нитробензола



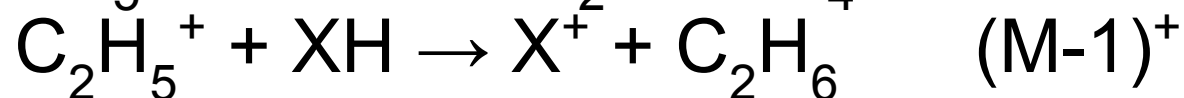
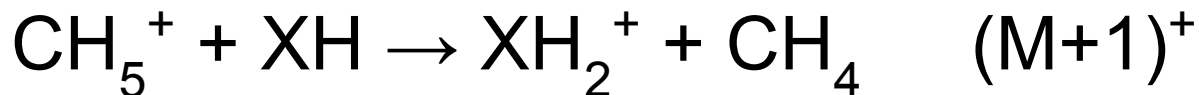
Химическая ионизация



В результате вторичных процессов образуются высокореакционноспособные частицы:

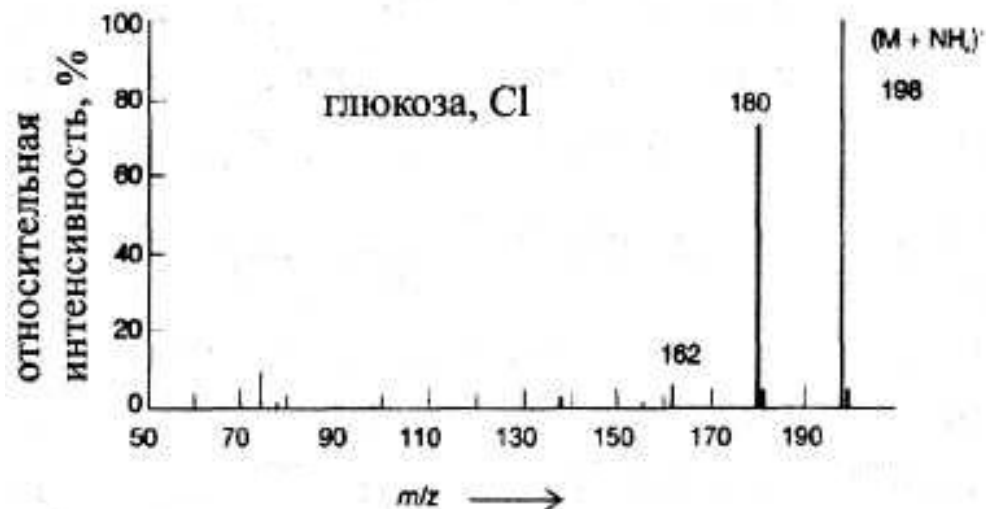
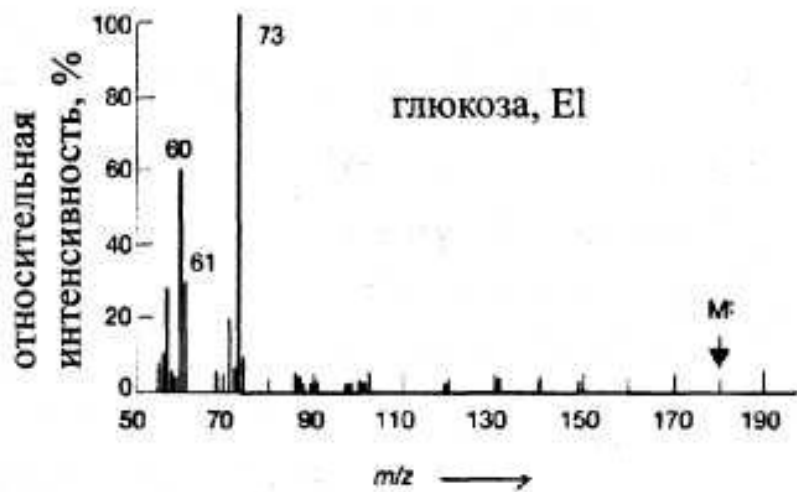


Затем ионизируется исследуемое вещество ХН:



Иногда присоединяется ион C_2H_5^+ и появляется пик $(\text{M}+29)^+$.

Масс-спектры глюкозы, полученные электронным ударом (EI) и хим. ионизации (CI)



Применение масс-спектропии

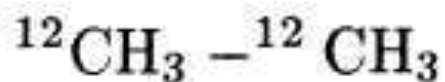
$$M^+ = 120,070 \pm 0,005$$

Это скорее бензиламин $C_7H_8N_2$ ($M=120,069$),
чем ацетофенон C_8H_8 ($M=120,096$).

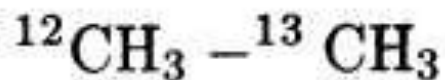
Установление брутто-формулы по соотношению отдельных изотопов:

В метане (CH_4) соотношение $^{12}CH_4 : ^{13}CH_4 = 100 : 1,1$

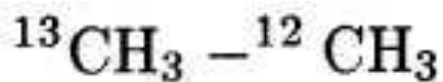
В этане могут быть следующие варианты:



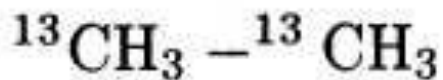
$$m/z = 30(M^{+\bullet})$$



$$m/z = 31((M + 1)^{+\bullet})$$



$$m/z = 31((M + 1)^{+\bullet})$$



$$m/z = 32((M + 2)^{+\bullet}).$$

Соотношение интенсивностей (отн. %) с массовыми
числами: 30 (100%); 31 (2,2 %); 32 (0,01 %)

Число атомов углерода в молекуле: $2,2 : 1,1 = 2$

В общем случае:

$$(a + b)^n$$

a – относительное содержание легкого изотопа;

b – относительное содержание тяжелого изотопа;

n – число атомов данного элемента в молекуле.

Например:

молекула с двумя атомами хлора

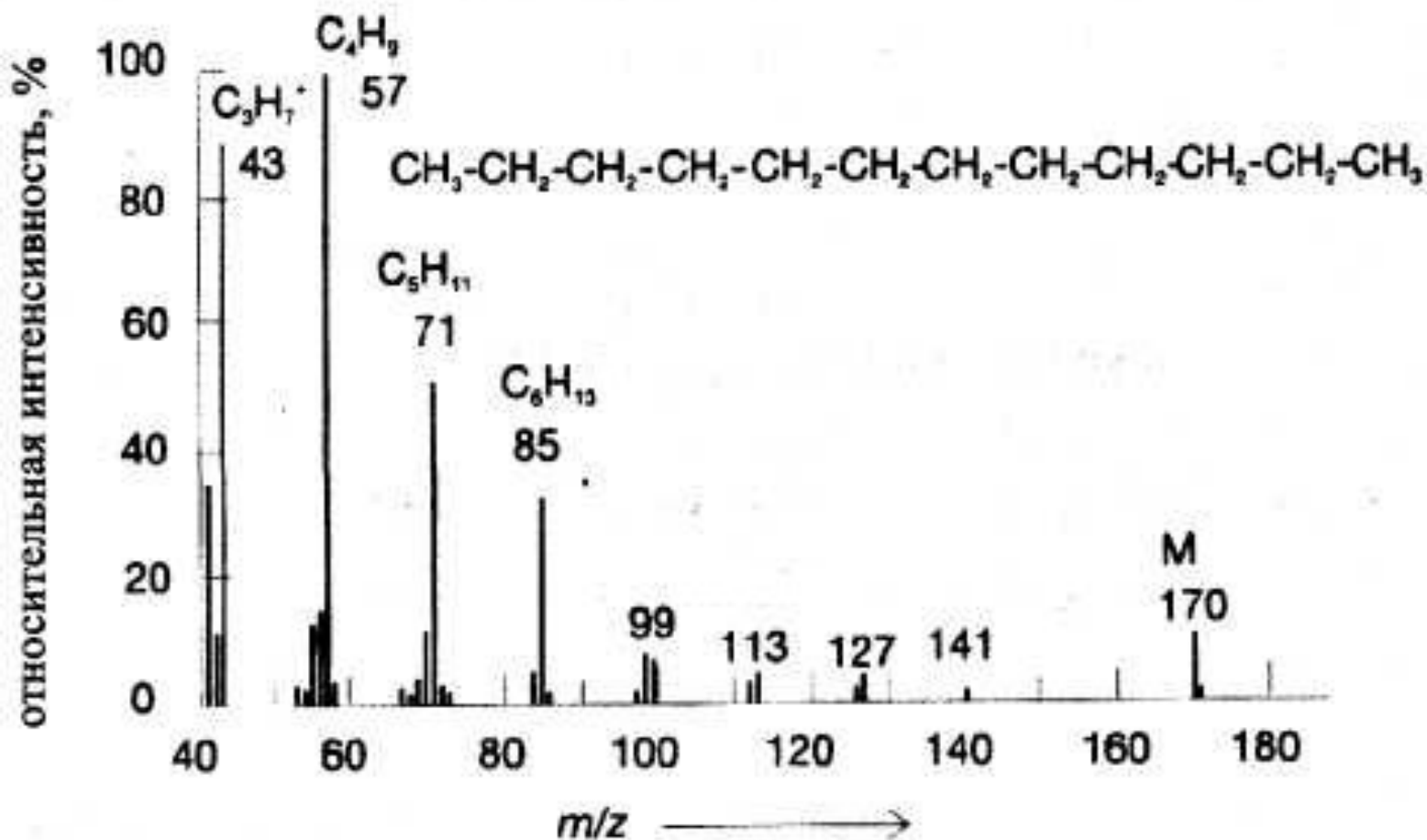
Природные изотопы: Cl^{35} и Cl^{37} .

Содержание изотопа Cl^{37} составляет 32,4 %, тогда

$$(1 + 0,324)^2 = 1 + 2 \cdot 1 \cdot 0,324 + 0,324^2 = 1 + 0,648 + 0,105$$

$$M^+ (M+2)^+ (M+4)^+$$

Установление структуры по осколочным ионам



Взаимосвязь массовых чисел, природы осколков и предполагаемых структур соединений

Массовое число	Фрагмент	Предположительная структура
29	CHO^+	О-содержащие
	C_2H_5^+	алкильные группы
30	NO^+	нитросоединения
	$\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$	амины
31	$\text{CH}_2=\text{OH}^+$	алканола, простые эфиры
33	HS^+	тиолы
36/38	HCl^+	Cl-содержащие
39	C_3H_3^+	бензоидные, гетероциклические

43	$C_3H_7^+$	алкильные группы
	CH_3CO^+	ацетильные группы
44	CO_2^+	(продукт разложения пробы)
	$C_2H_6N^+$	амины
45	$CH_3-CH=OH^+$	алканолы
	$CH_3-O-CH_2^+$	метилловые простые эфиры
	$COOH^+$	карбоновые кислоты
	CHS^+	тиолы, тиоэфиры
46	CH_2S^+	тиолы, тиоэфиры
47	$CH_2=SH^+$	тиолы, тиоэфиры
51	$C_4H_3^+$	ароматические соединения
55	$C_4H_7^+$	алкены, циклоалканы
	$CH_2=CH-CO^+$	циклоалканоны
57	$C_4H_9^+$	алкильные группы
	$CH_3-CH_2-CO^+$	этилкетоны
	$CH_2=CH-CH=OH^+$	циклоалканолы
58	$CH_2=C(OH)-CH_3^+$	алканоны
	$(CH_3)_2N=CH_2^+$	амины
59	$CH_3-C(CH_3)=OH^+$	алканолы, простые эфиры
60	$CH_2=C(OH)_2^+$	карбоновые кислоты
	CH_2-O-NO^+	нитриты

60	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})_2^+$ $\text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}^+$	карбоновые кислоты нитриты
61	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$	тиолы
65	C_5H_5^+	бензильные группы
69	C_5H_9^+	алкены, циклоалканы
71	$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$ $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+$	алкильные группы пропилкетоны, эфиры масляной кислоты
72	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}=\text{NH}_2^+$	амины
73	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$	карбоновые кислоты, простые эфиры, алканолы триметилсилильные группы
74	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})\text{OCH}_3^+$	метилловые сложные эфиры
77	C_6H_5^+	ароматические соединения
79/81	Br^+	Br-содержащие
80	$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$	производные пиррола
81	$\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$	производные фурана
85	$\text{C}_6\text{H}_{13}^+$ $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}^+$	алкильные группы производные тетрагидрофурана
86	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{NH}_2^+$	амины
89	C_7H_5^+	гетероциклические соединения
91	C_7H_7^+	бензильные группы
92	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^+$	алкилпиридины
91/93	$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}^+$	алкилхлориды
94	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}^+$	эфиры фенола

Типичные осколки для некоторых классов соединений

- Алканы: $C_2H_5^+$ $C_3H_7^+$ $C_4H_7^+$ $C_4H_9^+$
- Олефины: $C_3H_5^+$ $C_4H_7^+$ и др.
- Алкилбензолы: $C_6H_5CH_2^+$ $C_6H_5^+$ $C_6H_6^+$
- Нитросоединения NO^+ NO_2^+
- Альдегиды: $R+HCO^+$ RCO^+

МЕТОДЫ АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Rb и Cs	Кирхгоф и Бунзен
Tl	Крукс
In	Райх
Ga	Лекок де Буабодран

Энергия электронного состояния

$$E = -z^2 \frac{R \cdot h \cdot c}{[n - \alpha(l)]^2}$$

z – заряд ядра; h – const Планка; c – скорость света; R – const Ридберга;
 n – главное квантовое число; l – орбитальное квантовое число

$$R = \frac{me^4 2\pi^2}{h^3 c}$$

m – масса покоя электрона;
 e – заряд электрона;

Электронные состояния $l=0, 1, 2, 3$
традиционно обозначаются: s, p, d, f,
соответственно.

- sharp – резкая
- principal – главная
- diffuse – диффузная
- fundamental – фундаментальная

Спиновое квантовое число: $s = \pm 1/2$

Полный момент импульса: $j = l + s$

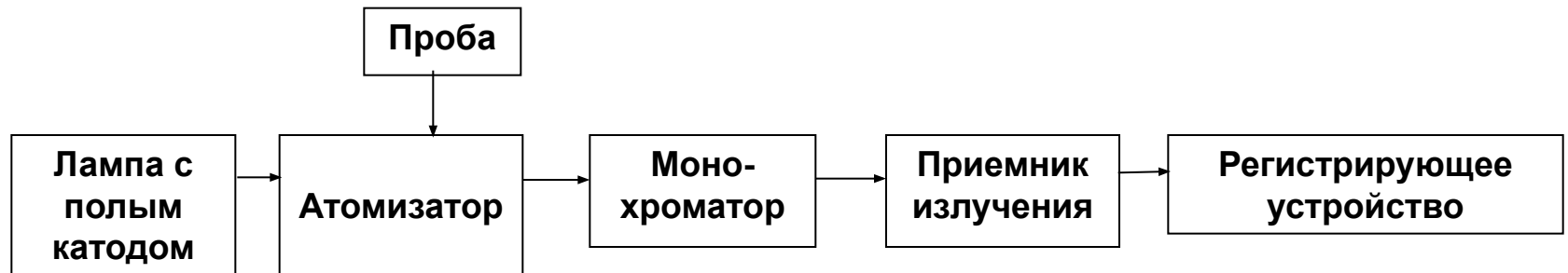
Например:

для атома щелочных металлов при $l = 1$
и 2-х возможных состояний $s = \pm 1/2$;
 $j_1 = 1/2$ и $j_2 = 3/2$

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)

1955 год Уолш

Блок-схема ААС

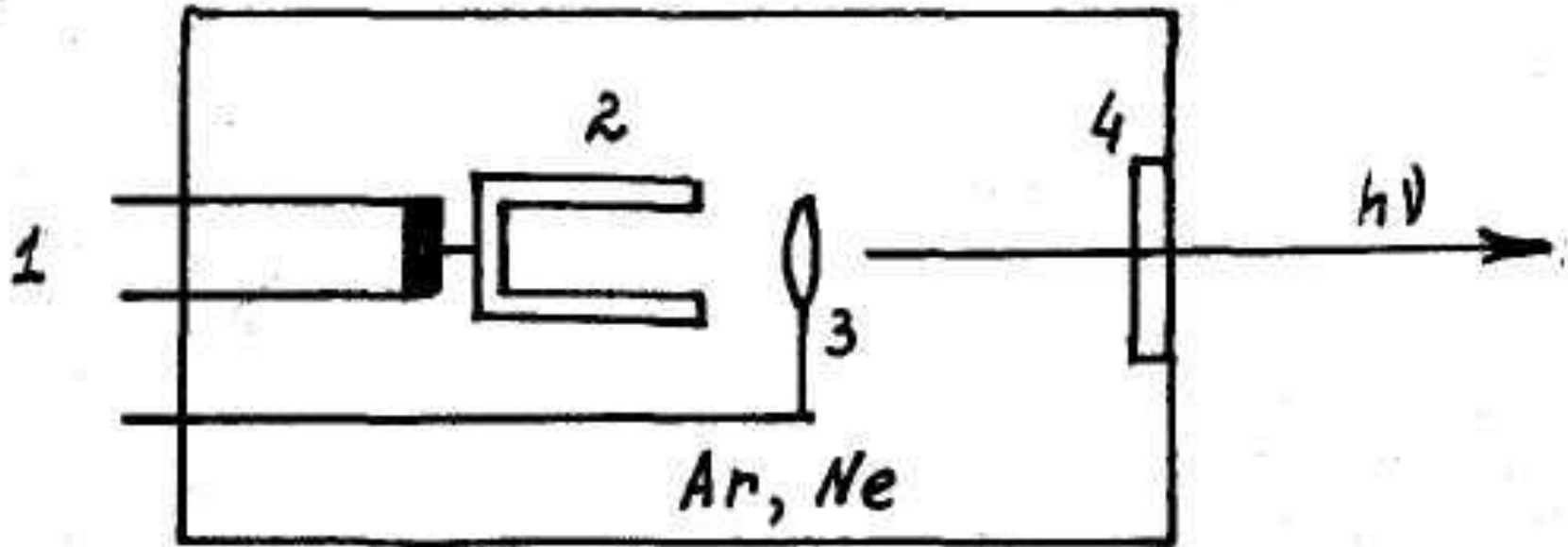


Эффект Допплера

$$\Delta\lambda = \frac{2\lambda}{c} \left(\frac{2kT}{M} \ln 2 \right)^{1/2}$$

k – const Больцмана;
 M – масса атома;
 T – температура;
 c – скорость света;
 λ – длина волны излучения.

Лампа с полым катодом



- 1 – электрическое питание;
- 2 – полый катод;
- 3 – анод;
- 4 – кварцевое окошко.

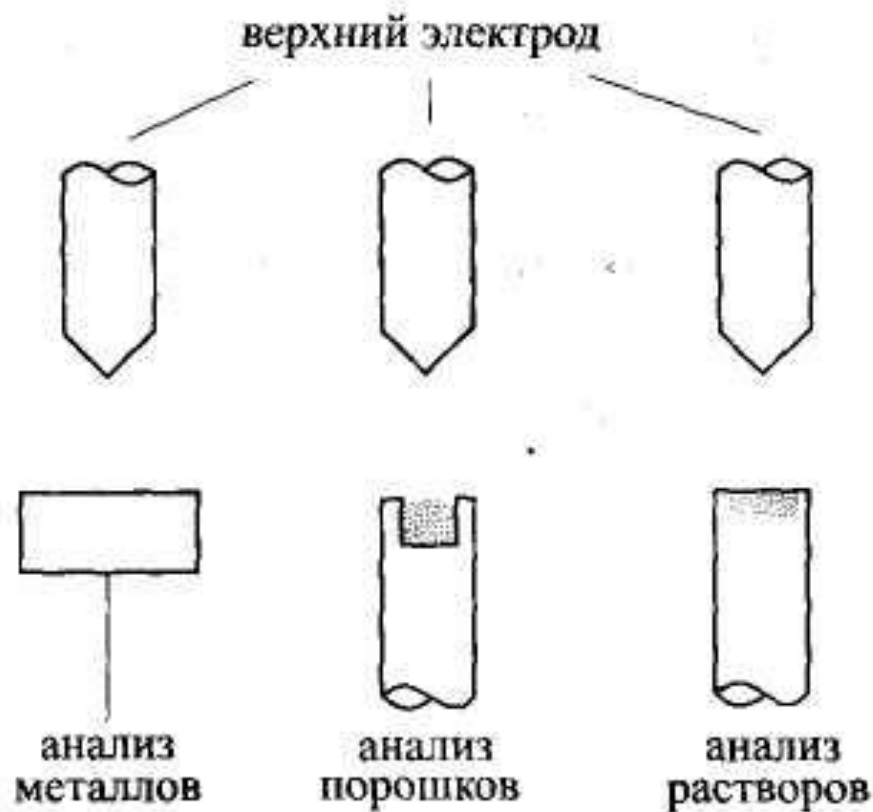
Атомизаторы

ГОРЮЧИЙ ГАЗ - ОКИСЛИТЕЛЬ	Т° К	ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ
Ацетилен – воздух	до 2500	Большинство
Водород – воздух	до 2300	As, Se
Метан – воздух	до 2000	Щелочные металлы
Ацетилен – закись азота	до 3100	B, Al, Si, Be, элементы 3-5 побочных подгрупп

Сравнение пламенной и электротермической атомизации

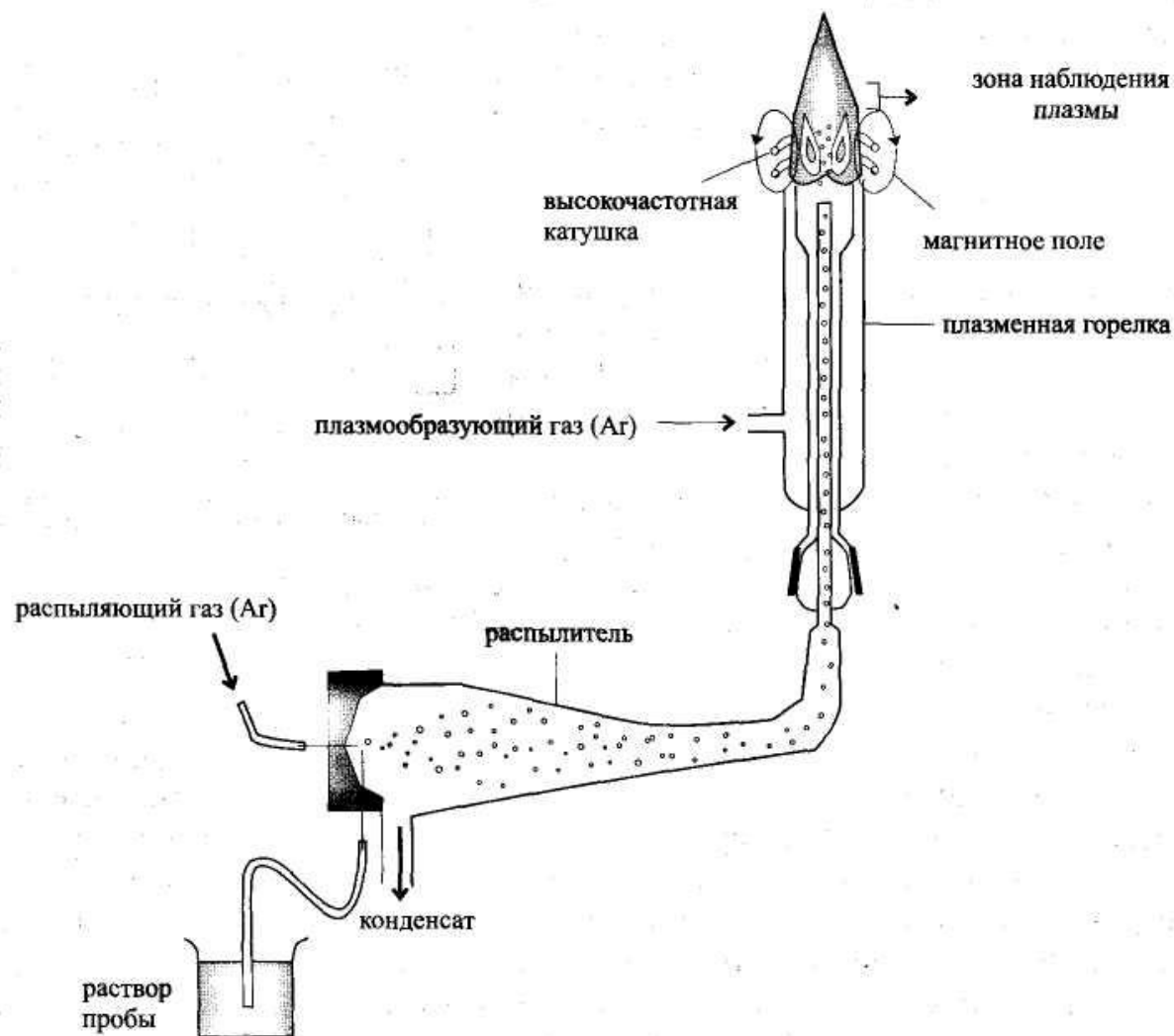
ЭЛЕМЕНТ	МЕТОД АТОМИЗАЦИИ (ПРЕДЕЛЫ ОБНАРУЖЕНИЯ нг/мл)	
	ПЛАМЯ	ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ
Al	20	0,01
Be	1	0,003
V	20	0,1
Ga	31	0,01

Атомно-эмиссионный метод анализа



Конструкции электродов для атомно-эмиссионного анализа
с дуговым или искровым возбуждением

Источник атомизации с индуктивно связанной плазмой



Пределы обнаружения для некоторых элементов

ЭЛЕМЕНТ	ПРЕДЕЛЫ ОБНАРУЖЕНИЯ, нг/мл	
	АЭС, пламя	ИСП
Al	3	0,2
Be	100	0,003
B	50	0,1
V	7	0,06

Основы рентгеновской спектроскопии

$$\Delta E = E_K - E_L = (8,973 - 0,993) = 8,040 \text{ кэВ}$$

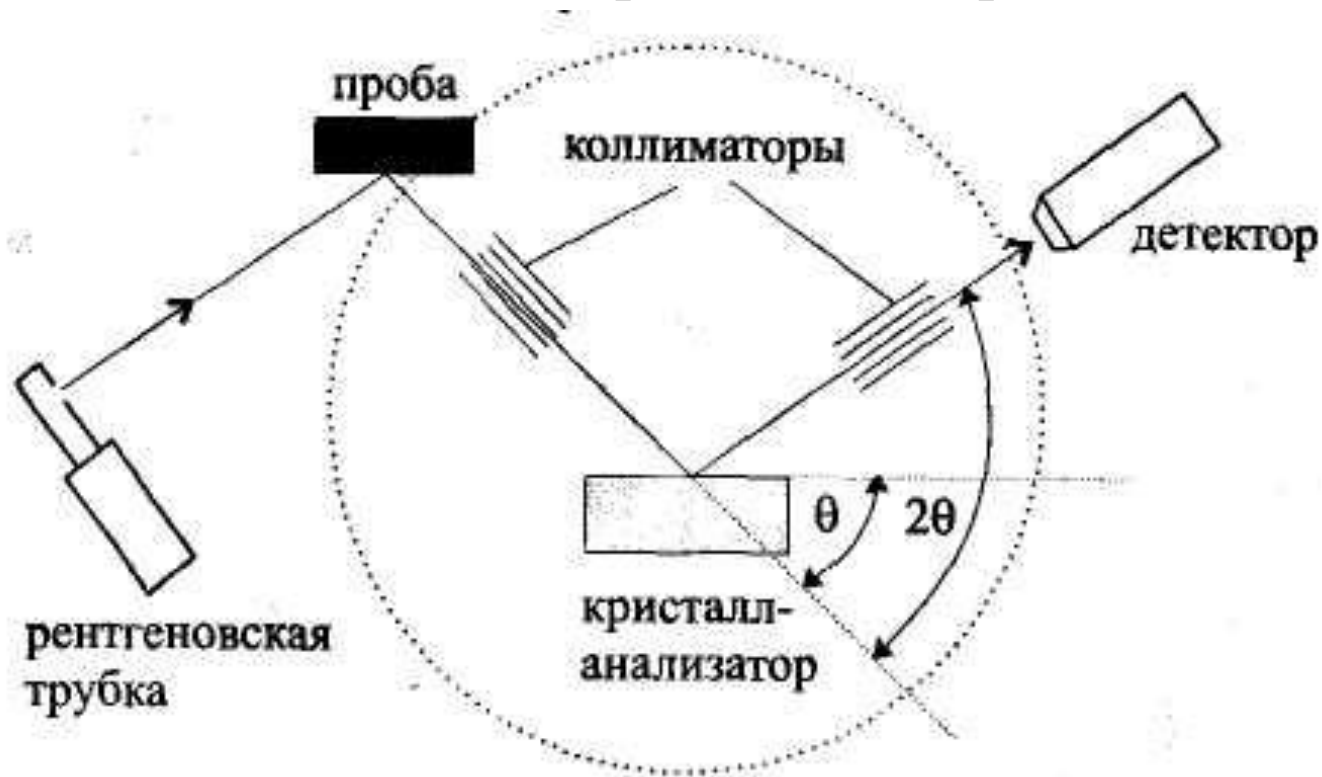
В РФА энергия излучения: 0,6 – 60 кэВ, это соответствует λ от 0,02 до 2 нм.
Взаимосвязь λ с E :

$$\lambda (\text{\AA}) = \frac{12,398}{E(\text{кэВ})}$$

чем дальше электрон от ядра, тем меньше интенсивность соответствующей линии в РФА:

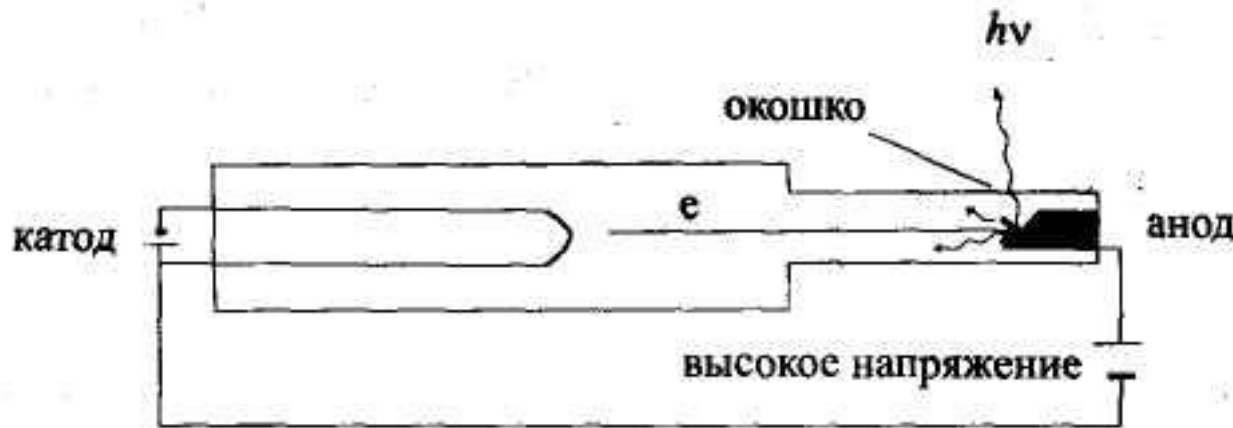
$$K_{\alpha 1} : K_{\alpha 2} : K_{\beta 1} = 4 : 2 : 1$$

Устройство рентгеновского спектрометра



Основные узлы рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией.

УСТРОЙСТВО РЕНТГЕНОВСКОЙ ТРУБКИ



Закон Мозли

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = K(Z - \sigma)$$

Z – порядковый номер элемента;

σ – поправка на экранирование;

K – коэффициент пропорциональности.

Кристалл – анализатор

Уравнение Брэгга:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

$n\lambda$ – целочисленное значение длины волны;

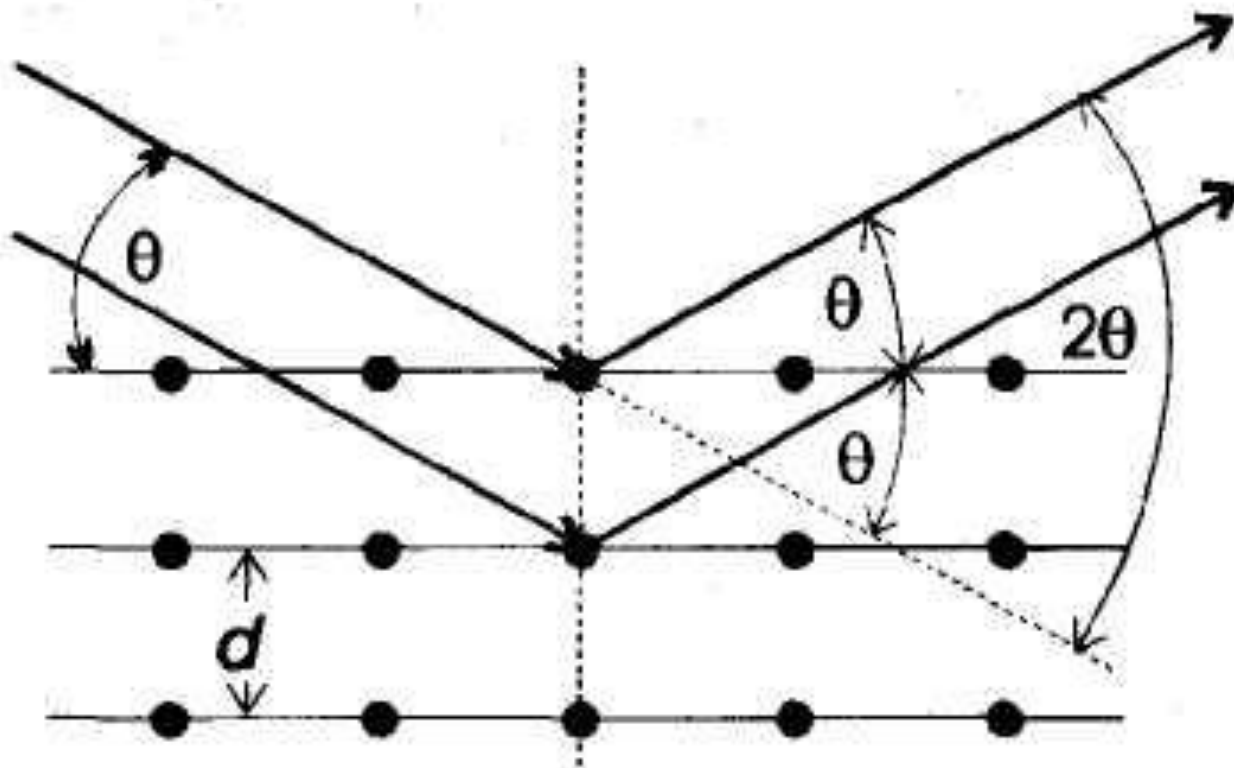
d – межплоскостное расстояние в кристаллической решетке;

θ – угол между лучом и плоскостью кристалла;

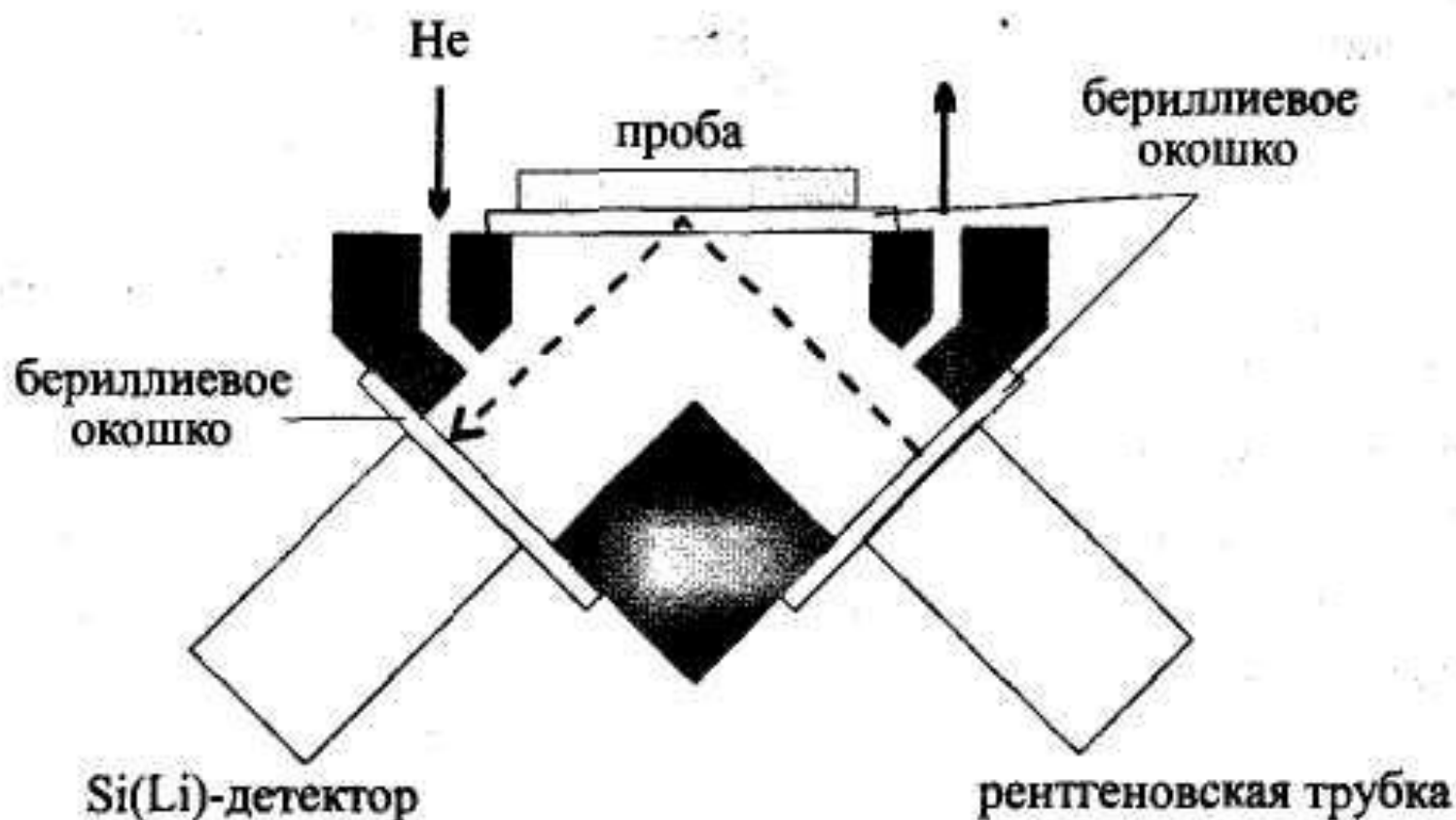
Кристаллы – анализаторы для РФА-спектрометров

Кристалл	$2d$, Å	N элемента в периодической системе
LiF	4,028	> 20
PG пиролитический графит	6,715	P(15), S (16), Cl (17)
PE (пентаэритрит)	8,742	от Al (13) до K (19)

Интерференция лучей на кристалле



РФА-спектрометр с энергетической дисперсией на основе полупроводникового детектора



Ослабление линии Fe-K_β в присутствии элемента основы – марганца



Теоретически отношение интенсивности $\text{Fe(K}_\alpha)$:
 $\text{Fe(K}_\beta)$ = 4:1