

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ. ПРОДОЛЖЕНИЕ

Лекция 8

ЛИТЕРАТУРА

Другов Ю.С.
Родин А.А.

КУРС АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

И. К. ЦИТОВИЧ



ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Книга 2 Методы
химического
анализа

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Е.Н. ДОРОКОВА
Г.В. ПРОКОРОВА



ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Е.А. Мухина

ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ВЫСШ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КНИГА 2

Физико-химические
методы анализа

Высшее образование

В. П. Васильев



ЮНИОН

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

узов
2002

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

АКАДЕМИЯ



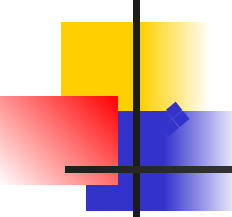
СРЕДНЕЕ СПЕЦИАЛЬНОЕ
ОБРАЗОВАНИЕ

В.Ф. БАРКОВСКИЙ,
Т.Б. ГОРОДЕНЦЕВА,
Н.Б. ТОПОРОВА

ОСНОВЫ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

№8
ор

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).*

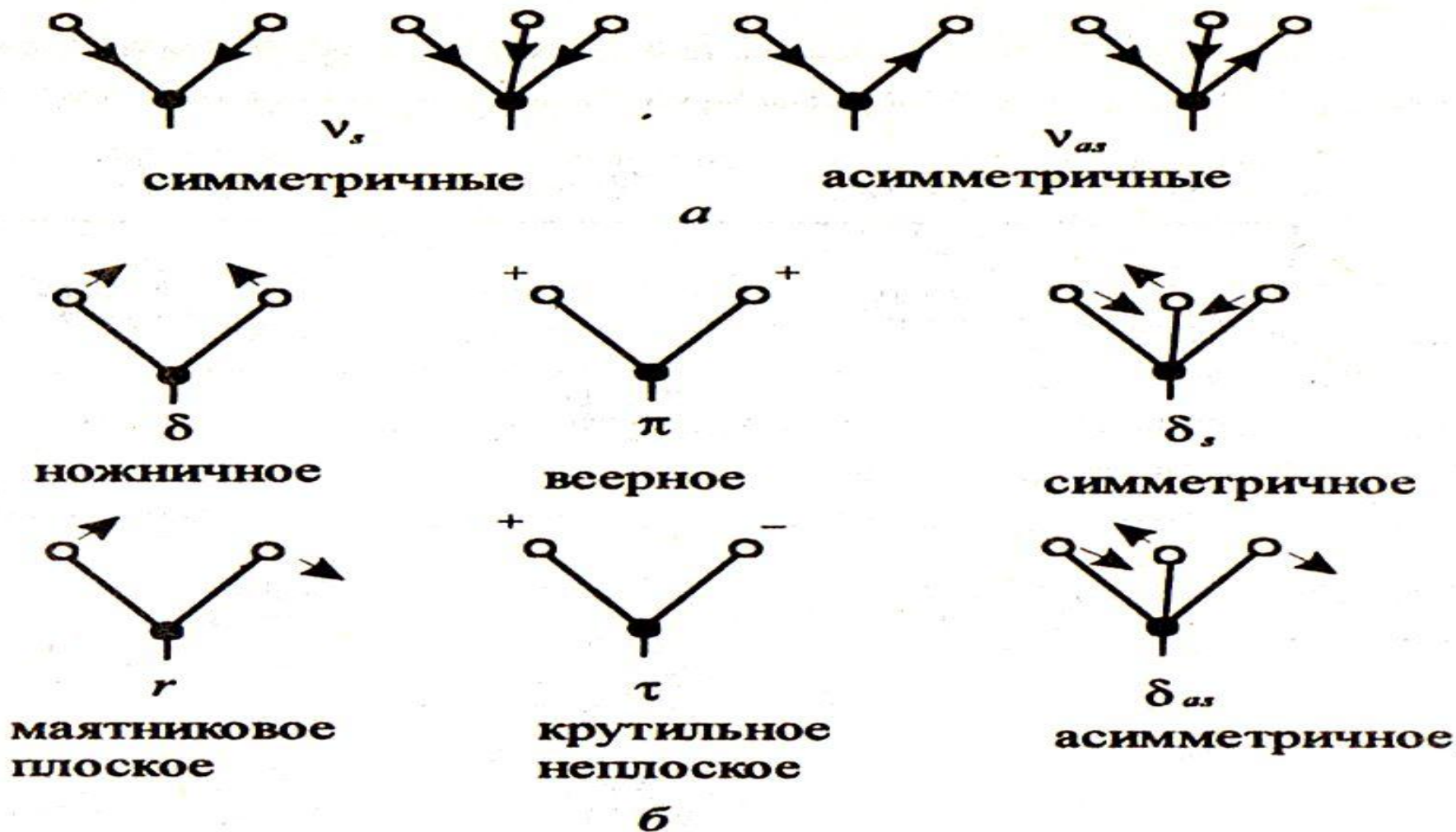
ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

В многоатомной молекуле выделяют несколько типов колебаний атомов:

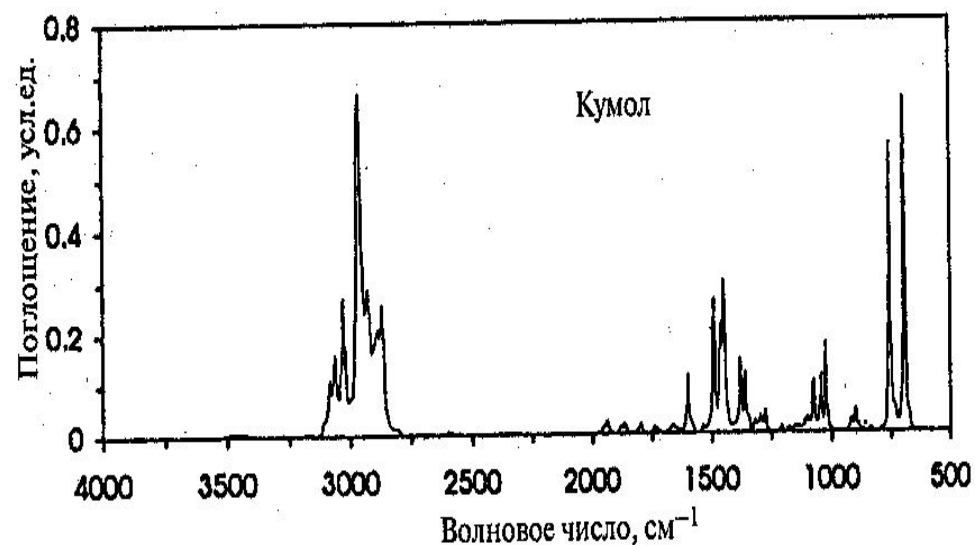
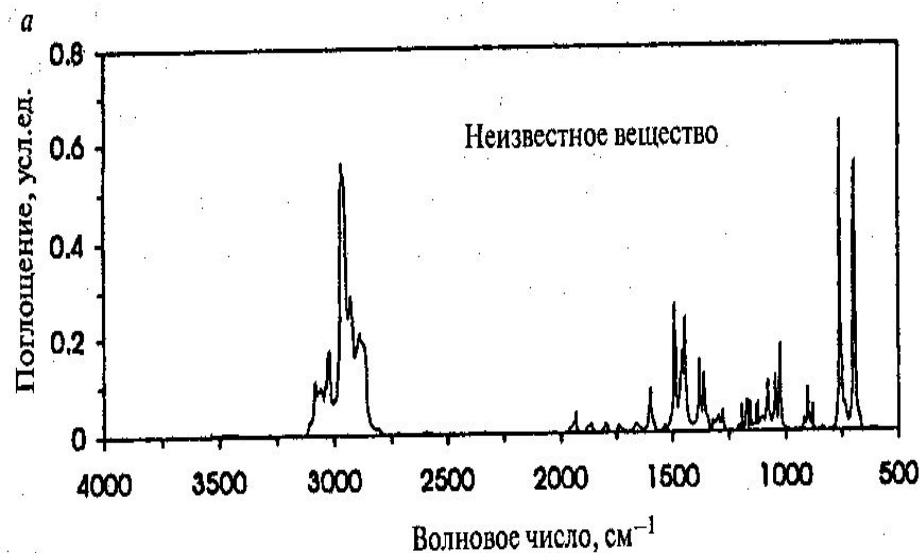
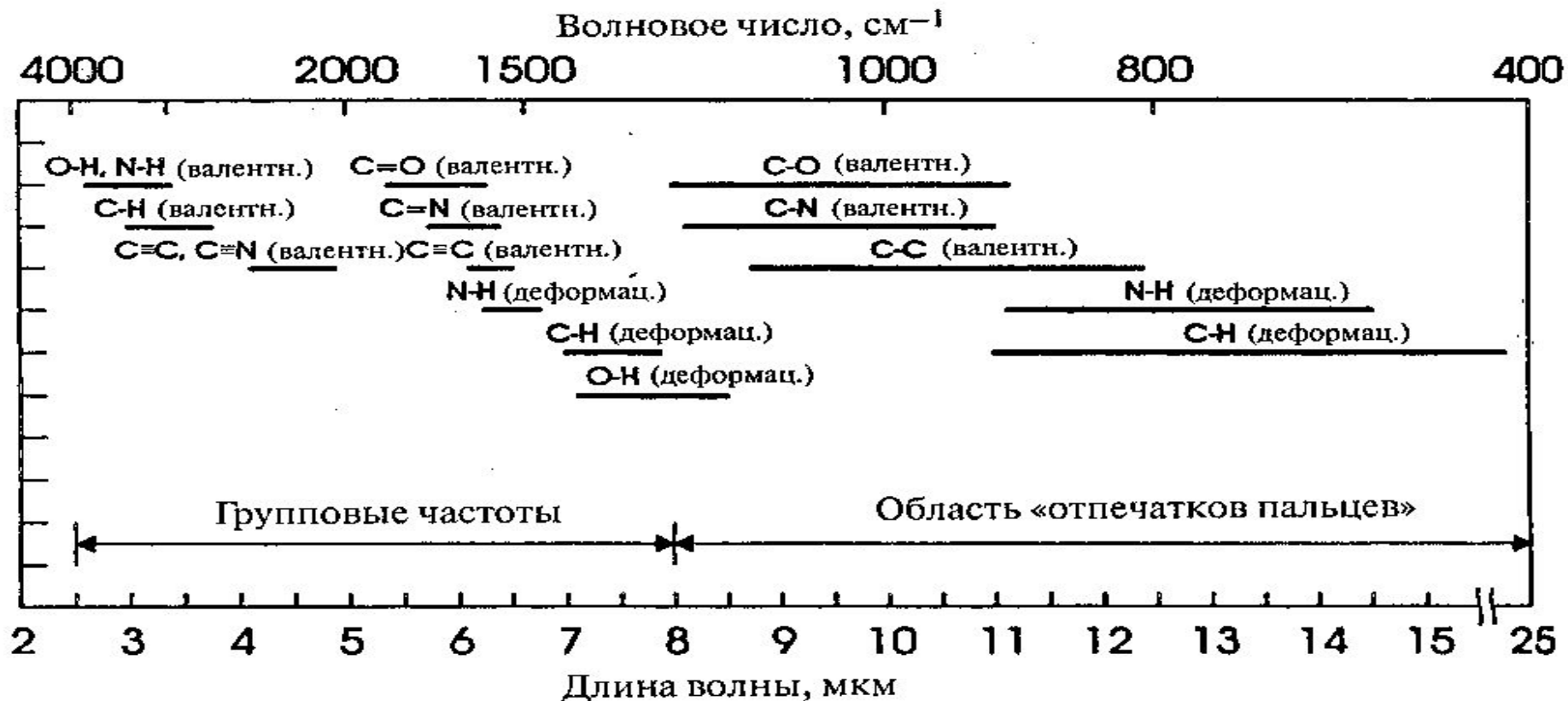
- **Валентные** (симметричные и асимметричные) – это ритмичные колебания вдоль оси связи, при которых изменяется длина связи, но не меняется угол между связями.
- **Деформационные** – это колебания, при которых изменяются углы между связями, но не меняется длина связей.

(рисунки см. далее)

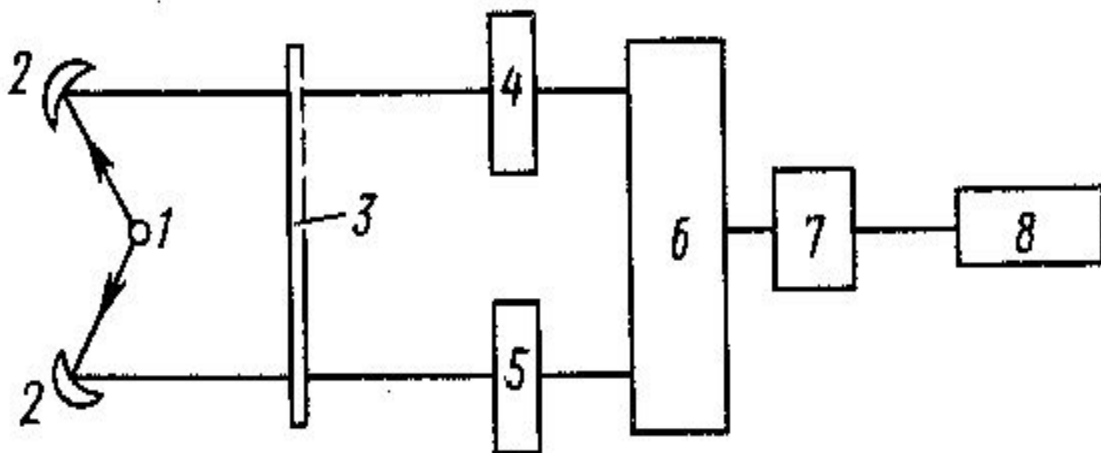
Колебания атомов в молекуле



**Формы валентных (а)
и деформационных (б) колебаний**



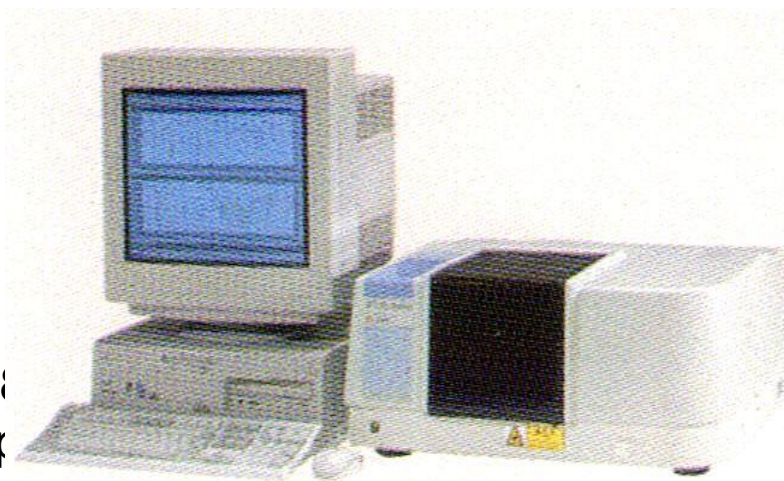
ИК-спектрометры



В чем отличие от спектрофотометра (ВС и УФ)?



Схема ИК-спектрофотометра:
1 — источник ИК-излучения; 2 — зеркала; 3 — модулятор; 4 — кювета; 5 — кювета сравнения; 6 — монохроматор; 7 — детектор; 8 — индикатор



ККОС. Л.К. №
одмила Федор

Узлы прибора

Источник
излучения

Монохроматор

Вольфрамовые
лампы

Лампы
Нернста

Призмы из
монокристаллов

Дифракционные
решетки

Детектор

Термопары,
болометры,
термисторы

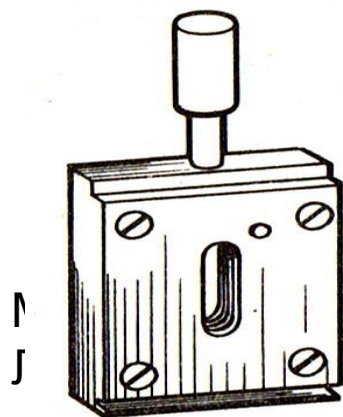
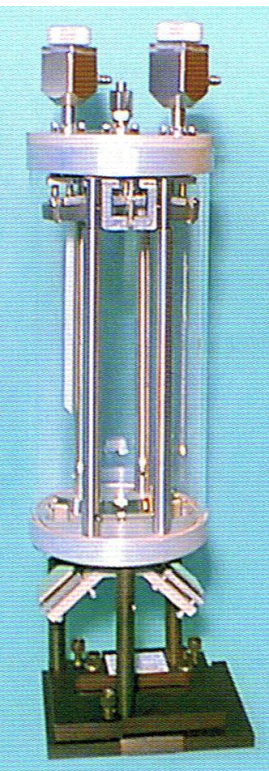
Оптическое стекло
Стекловидный кварц
LiF
CaF₂
Si
Ge
NaCl
KBr
CsBr

М.К.ОС. Л.К. Не
Людмила Федоровна

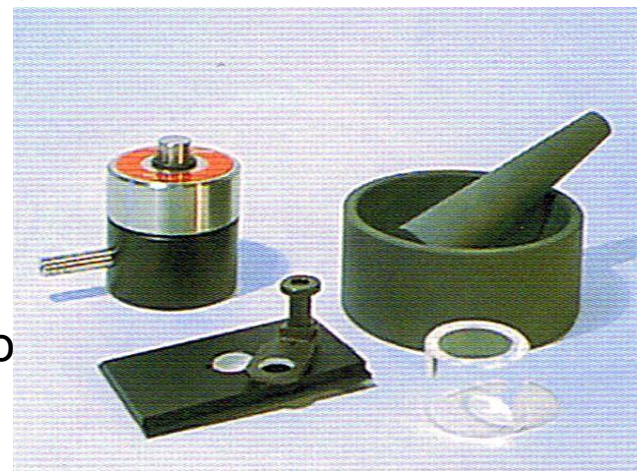
Дополнительное оборудование приборов

Кюветы. Для работы с органическими жидкостями или органическими растворами в качестве кюветы используют две пластинки из хлорида натрия, закрепленные в металлическом кожухе (рис. 4.6). Пробу вводят в пространство между пластинками шприцом. Для работы с водными растворами используют пластины из хлорида серебра. Если проба — жидкое органическое соединение, ее обычно не разбавляют. Твердые соединения растворяют в органическом растворителе, не поглощающем в исследуемой области спектра. Таким растворителем чаще всего служит смесь CCl_4 , CHCl_3 и CS_2 .

Если твердая проба не растворима в обычных растворителях, ее суспендируют в вазелине, нуйоле и других маслах или смешивают с порошком бромида калия и прессуют в виде таблетки. Суспензию вводят в промежуток между пластинами из хлорида натрия, а таблетку помещают прямо в кюветное отделение.



Попо
вна



Применение ИК-спектроскопии

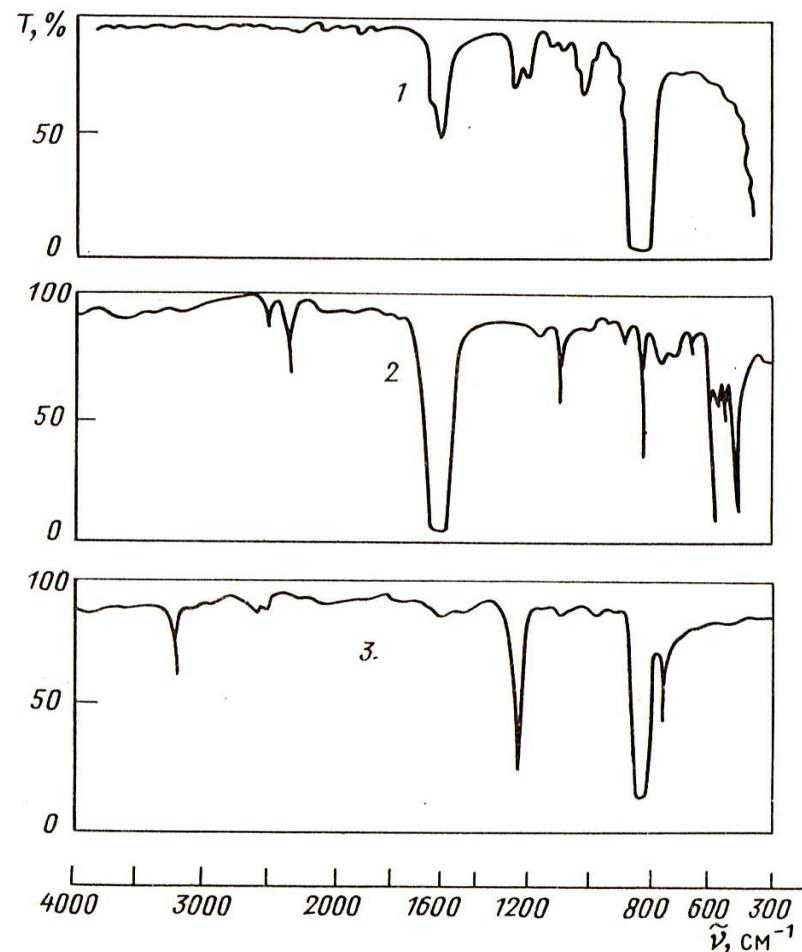
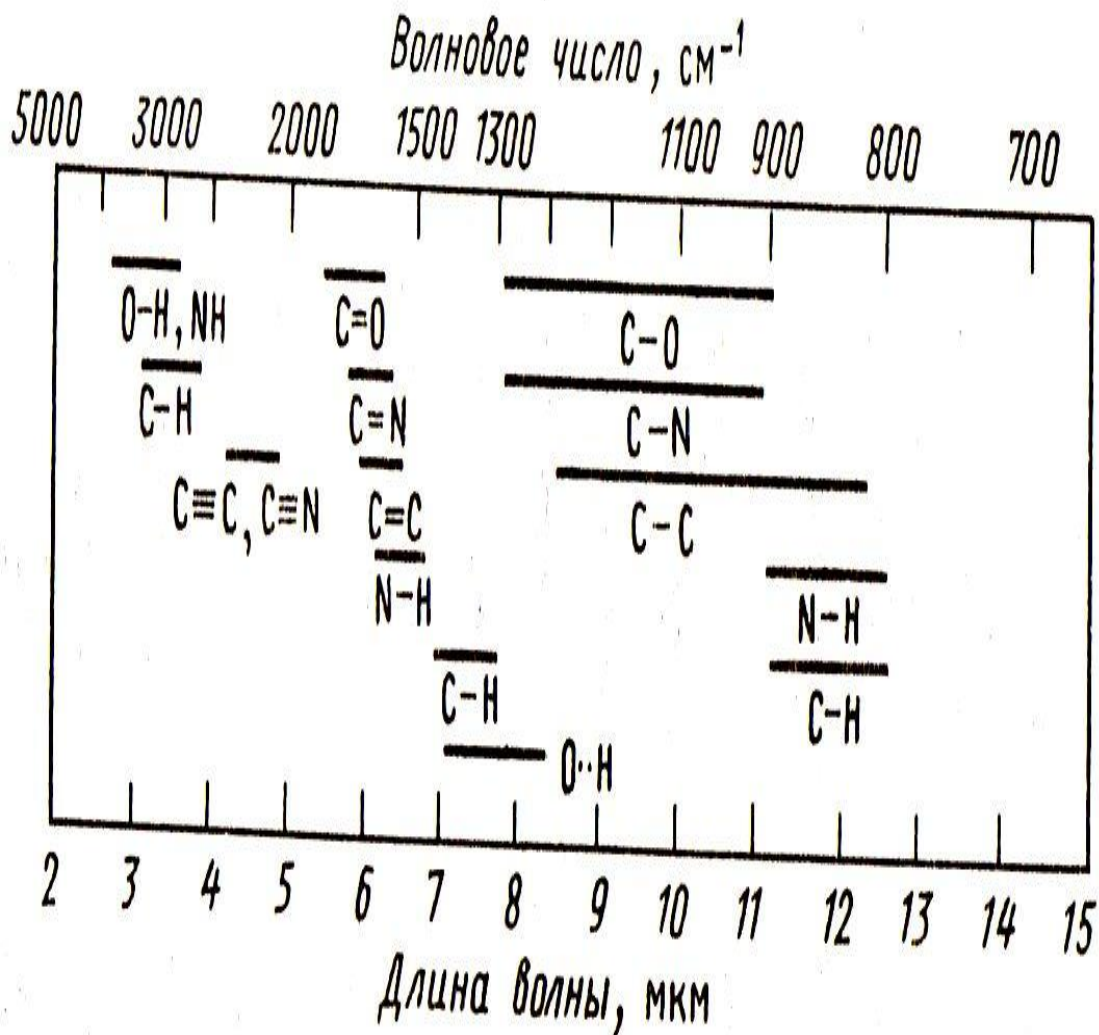


Рис. 4.7. ИК-спектры растворителей:
1— CCl_4 ; 2— CS_2 ; 3— CHCl_3

Люминесцентный анализ

В основе лежит явление

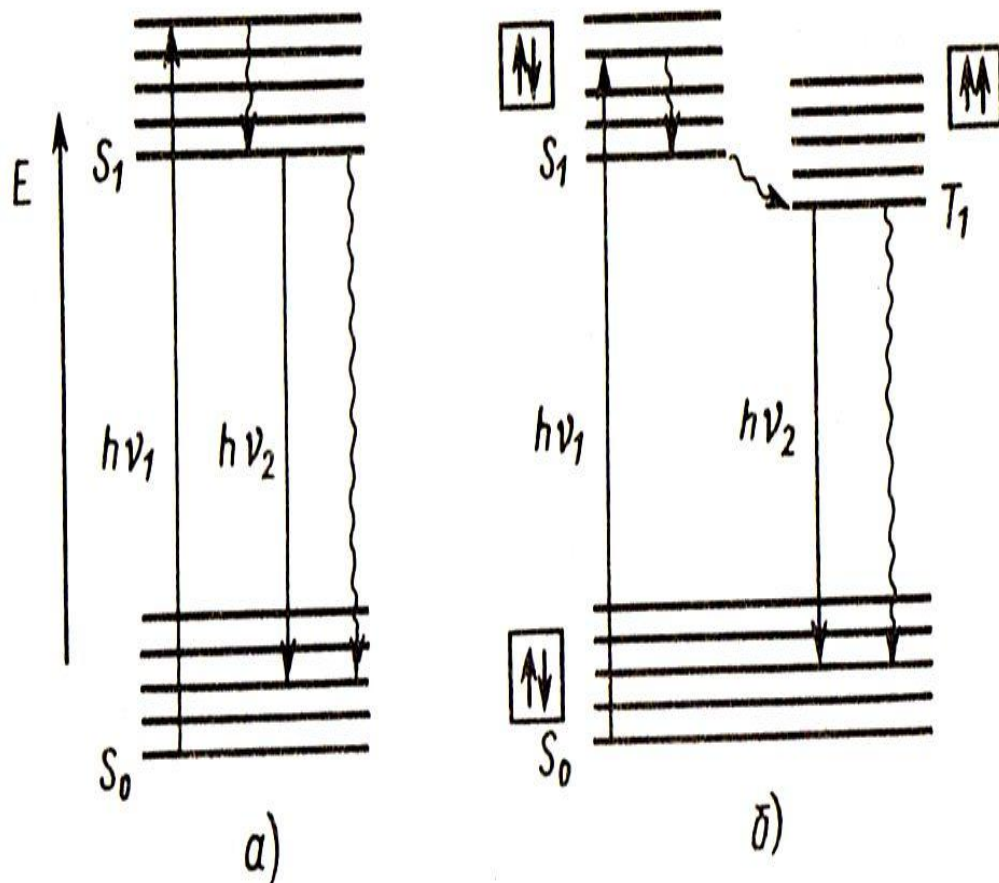
люминесценции.

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

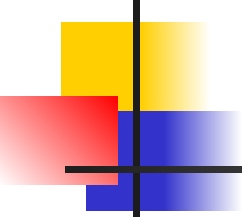


Процесс люминесценции состоит из трех стадий:

- 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

МККОС, П.К. №8, Голова
Людмила Федоровна



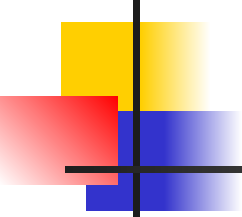
Классификация методов люминесцентного анализа

❖ *По способу возбуждения:*

- Фотолюминесценция;
- Хемилюминесценция;
- Термолюминесценция;
- Биолюминесценция;
- Триболюминесценция и др.

❖ *По продолжительности:*

- Флуоресценция ($10^{-6} - 10^{-9}$ с.);
- Фосфоресценция (более 10^{-4} с.).



Характеристики и закономерности люминесценции

А. Выход люминесценции.

В. Спектр люминесценции:

- **Правило Каши;**
- **Закон Стокса-Ломмеля;**
- **Правило Левшина.**

С. Тушение люминесценции:

- **Температурное;**
- **Концентрационное ($<10^{-3}$ М);**
- **В присутствии примесей.**

Выход люминесценции

Эффективность преобразования энергии поглощенного света в энергию люминесценции характеризуется **энергетическим (Φ_E)** и **квантовым (Φ_K)** выходами люминесценции.

- **Квантовый выход (Φ_K)** - это отношение числа квантов люминесценции N_l к числу квантов возбуждающего света N_a : $\Phi_K = N_l / N_a$.
- Величина квантового выхода характеризует эффективность преобразования энергии возбуждающего излучения в энергию люминесценции.
- **Энергетический выход (Φ_E)** – это отношение излучаемой люминофором энергии E_l к поглощенной им энергии возбуждения E_a :

$$\Phi_E = E_l / E_a$$

МККСС. Л.К. №8. Попова

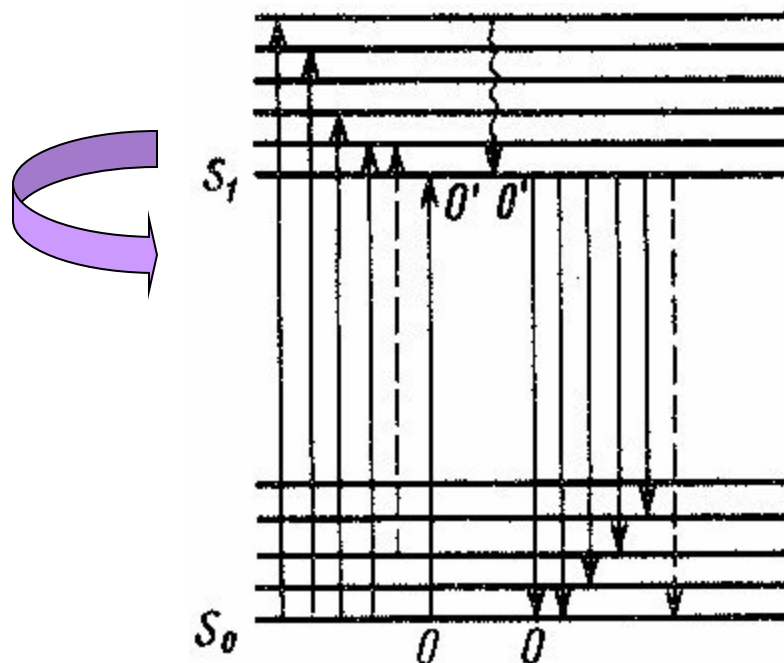
Людмила Федоровна

Правила и законы люминесценции

Спектр люминесценции – это зависимость интенсивности люминесценции от длины волны или частоты излучения.

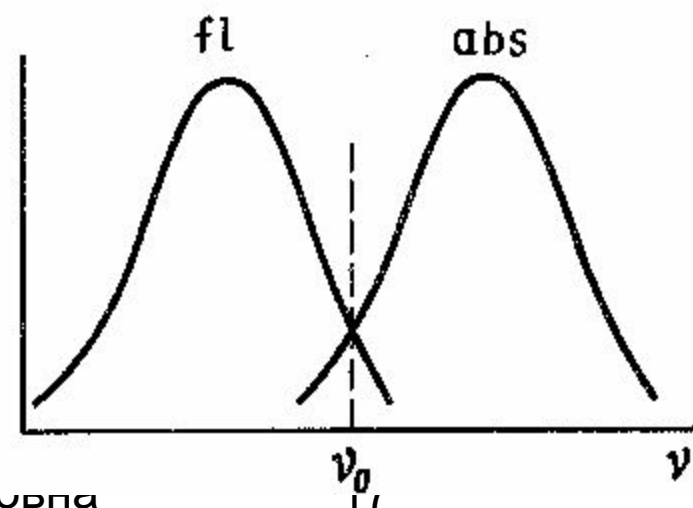
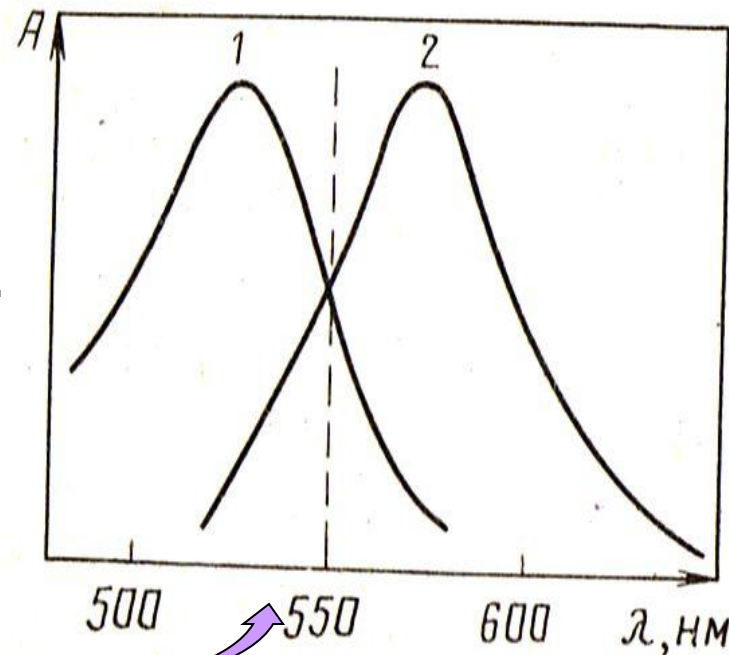
**Правило
Каши:**
Спектр
люминесценц
ии не зависит
от длины
волны
возбуждающ
его света.

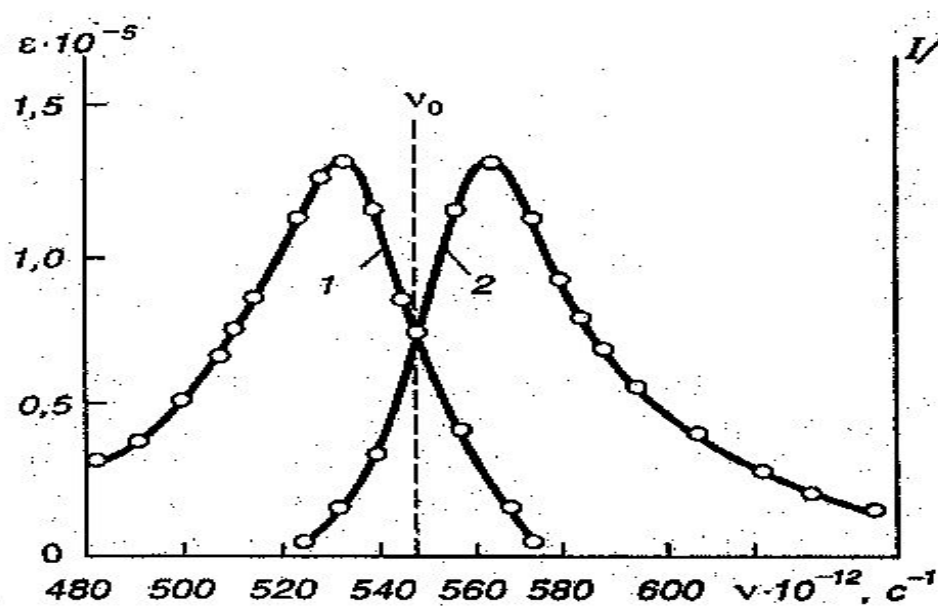
Почему?



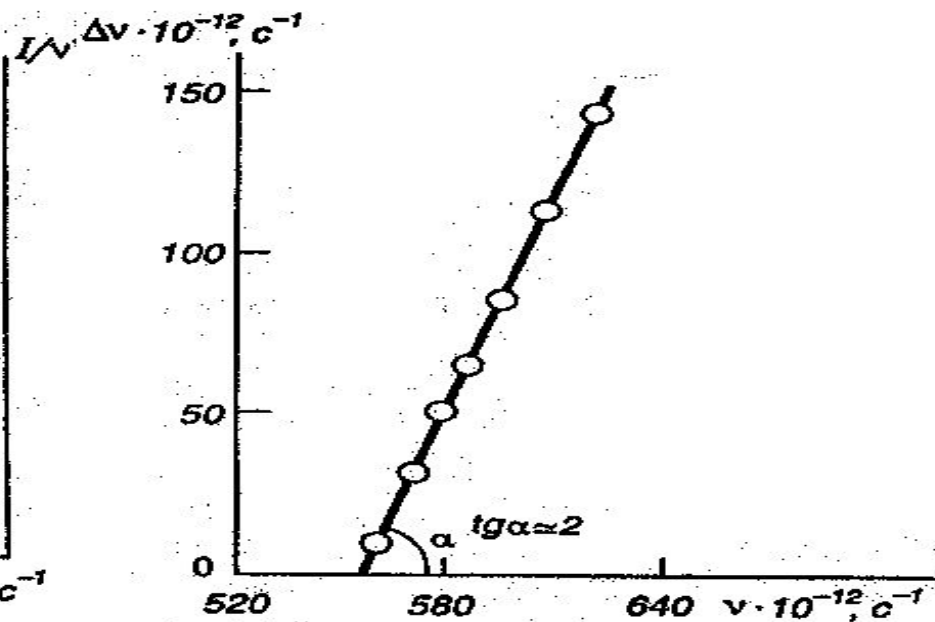
Закон Стокса – Ломмеля:

Спектр люминесценции в целом и его максимум сдвинут относительно спектра поглощения и его максимума в длинноволновую область из-за потери части энергии поглощенных квантов света на безызлучательные процессы (тепловую энергию): $h\nu_l = h\nu_a + Q$.



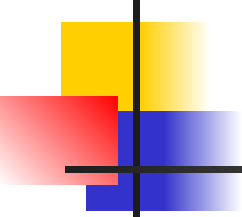


Зеркальная симметрия спектров поглощения $\varepsilon = f(\nu)$ (кривая 2) и флуоресценции $I/\nu = f(\nu)$ (кривая 1) родамина 6Ж в ацетоне



Подчинение правилу Левшина спектров поглощения и флуоресценции родамина 6Ж в ацетоне

Правило Левшина: Спектры поглощения и флуоресценции, представленные в виде графиков: $\varepsilon = f(\nu)$ и $(I/\nu) = f(\nu)$, зеркально симметричны относительно прямой, перпендикулярной оси частот и проходящей через точку пересечения спектров ν_0 , причем для ν_0 справедливо выражение: $\nu_a + \nu_f = 2 \nu_0$.



Закон Вавилова:

Флуоресценция
сохраняет постоянный
квантовый выход,
если возбуждающая
волна преобразуется в
среднем в более
длинную, чем она
сама.

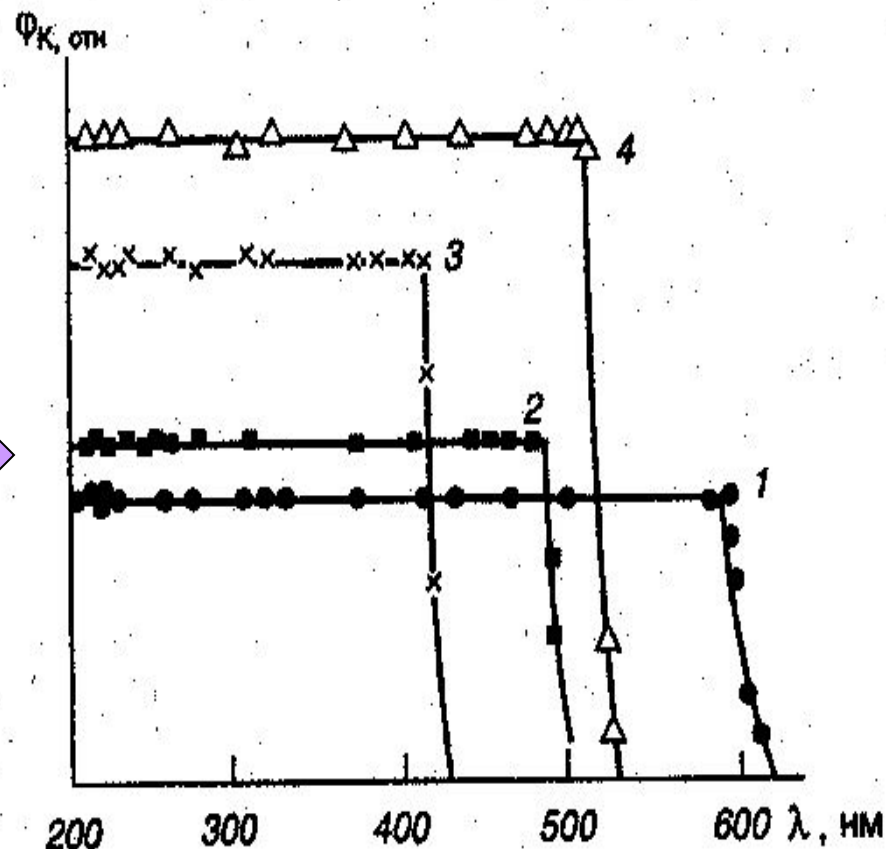
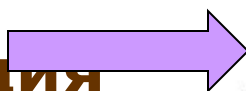


Рис. 7.25. Зависимость относительного квантового выхода флуоресценции некоторых веществ от длины волны возбуждающего света.

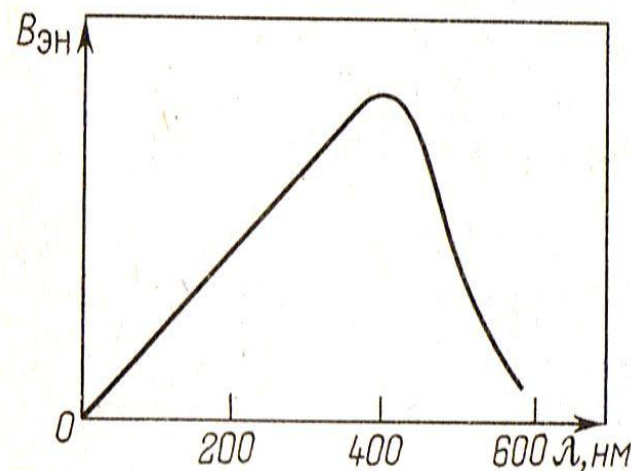
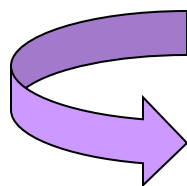
1 — родамин 6Ж; 2 — урановое стекло; 3 — гидросульфат линина; 4 — флуоресцеин

Закон затухания:

После прекращения возбуждения интенсивность флуоресценции спадает со временем по экспоненциальному закону:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-t/\tau},$$

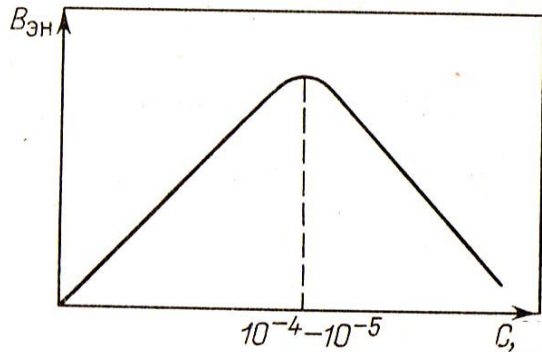
где I_0 – интенсивность свечения в момент прекращения возбуждения люминесценции; I_t – интенсивность свечения в момент времени t ; τ – длительность люминесценции.



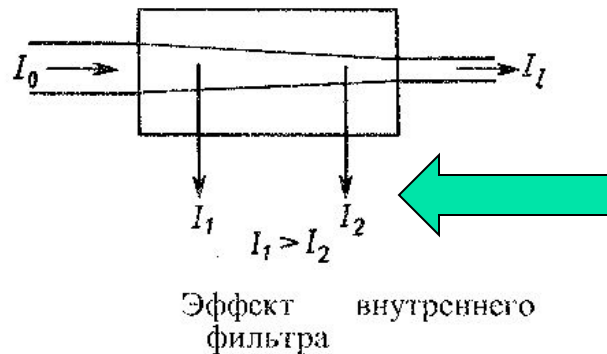
МККОС. Л.К. №8.
Людмила Федорс

Тушение люминесценции — это уменьшение квантового выхода под влиянием таких факторов:

- концентрация люминофора в растворе;
- температура;
- присутствие посторонних веществ.



Концентрационное тушение ($C < 10^{-3}$ М)



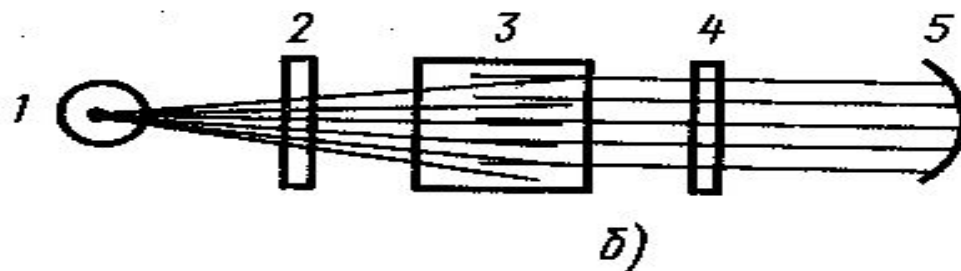
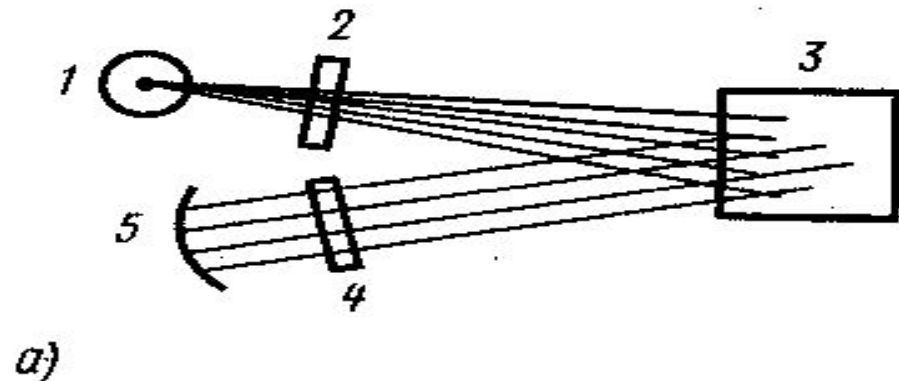
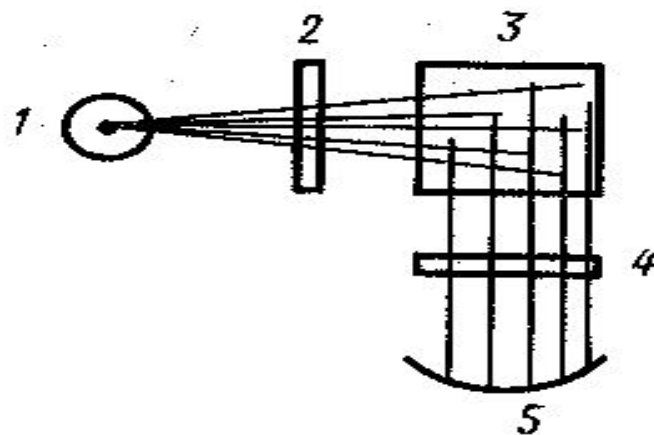
При высоких концентрациях люминофора

Тушение посторонними веществами:
 $\downarrow \Phi_k$ из-за $\uparrow C$ тушителей.

Температурное тушение:
 $\uparrow t^0 - \downarrow \Phi_k$ из-за $\uparrow$ безызлучательных переходов;
Сильное $\downarrow t^0 - \downarrow \Phi_k$ из-за $\uparrow$ вязкости раствора (благоприятно для фосфоресценции).

МККОС Л.К. №8. Попова
Людмила Федоровна

Способы наблюдения люминесценции



а — под прямым углом; *б* — фронтальный; *в* — освещение в линию; 1 — источник излучения; 2 — первичный монохроматор (светофильтр); 3 — кювета с пробой; 4 — вторичный монохроматор; 5 — фотоприемник

Оборудование для люминесцентного анализа

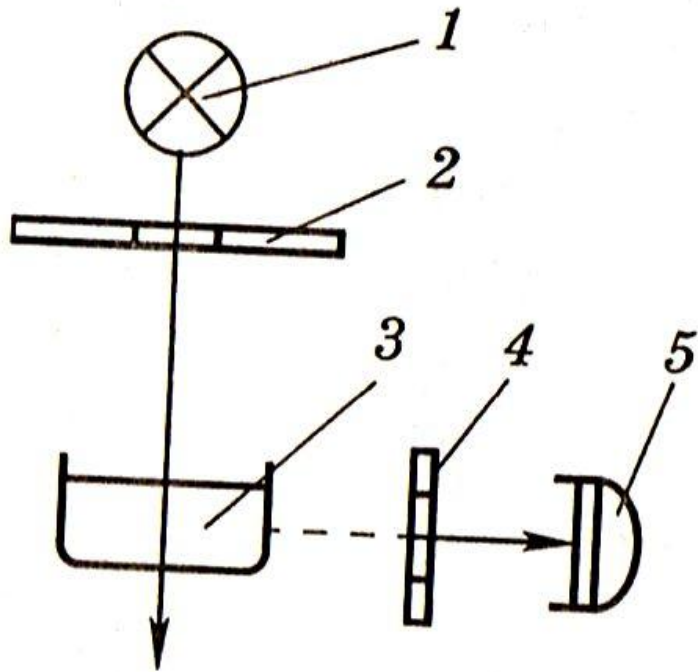
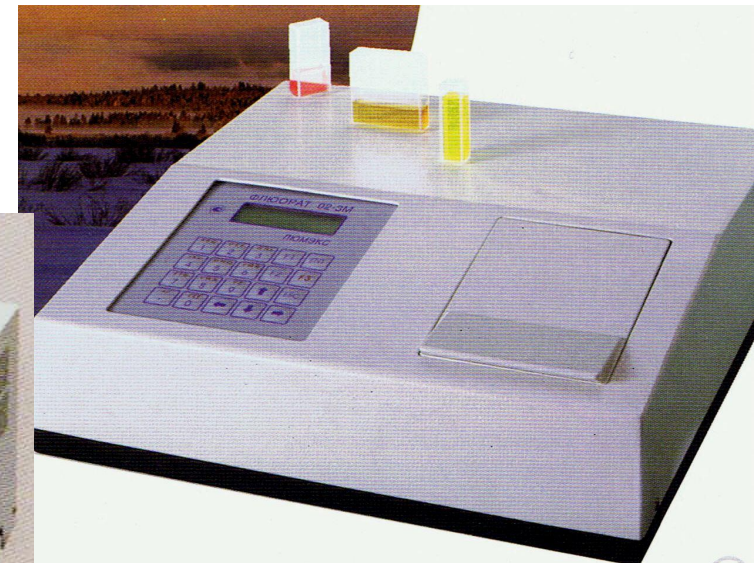


Схема флюориметра:

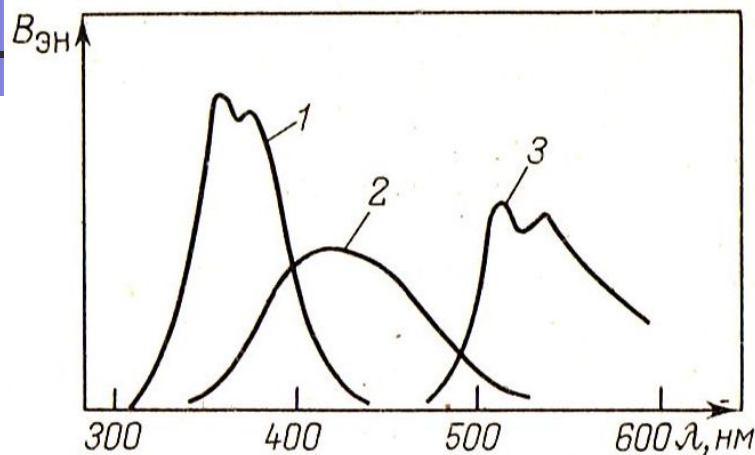
- 1 – источник излучения;
- 2, 4 – светофильтры ;
- 3 – кювета;
- 5 – детектор



ЮПОВА
на

Применение люминесцентного анализа

Качественный анализ ООС



Кривые люминесценции:

1 – стильбен; 2 – нафтол; 3 – дифенилоктетраен

Количественный анализ ООС с использованием:

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

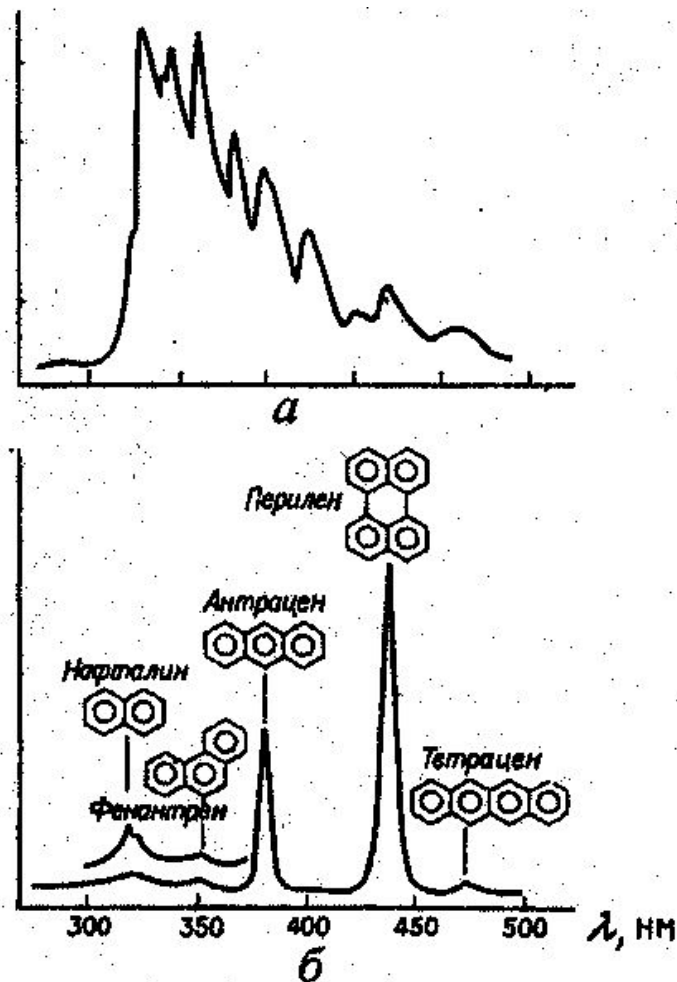
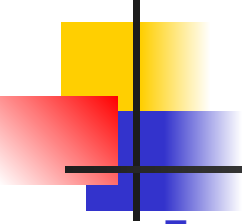


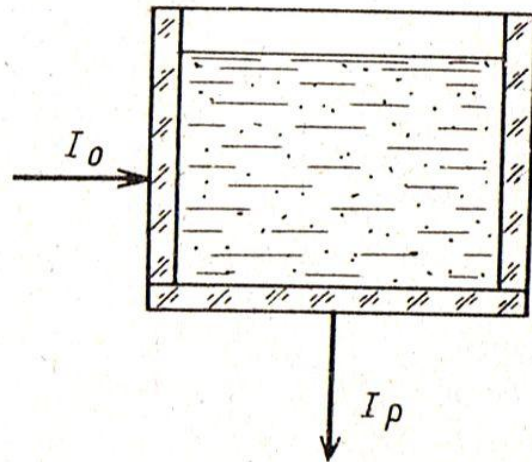
Рис. 11.63. Обычный (а) и синхронный (б) спектры флуоресценции смеси нафталина, фенантрена, антрацена, перилена и тетрацена



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



Турбидиметрия

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.).

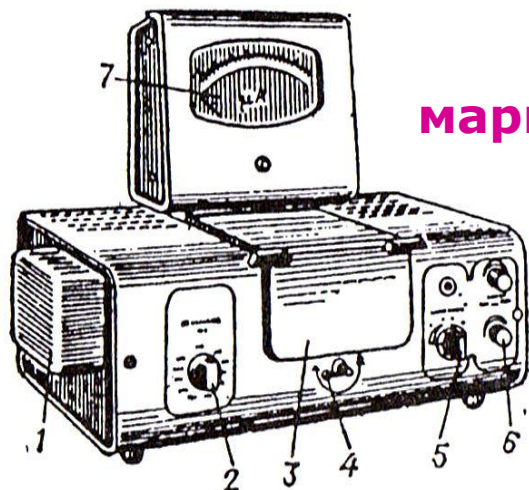
Если длина волны больше линейных размеров частиц, то происходит дифракция световой волны, т.е. огибание частицы световой волной. Возникает эффект Дж. Тиндаля (1871 г.).

Особенности коллоидных растворов

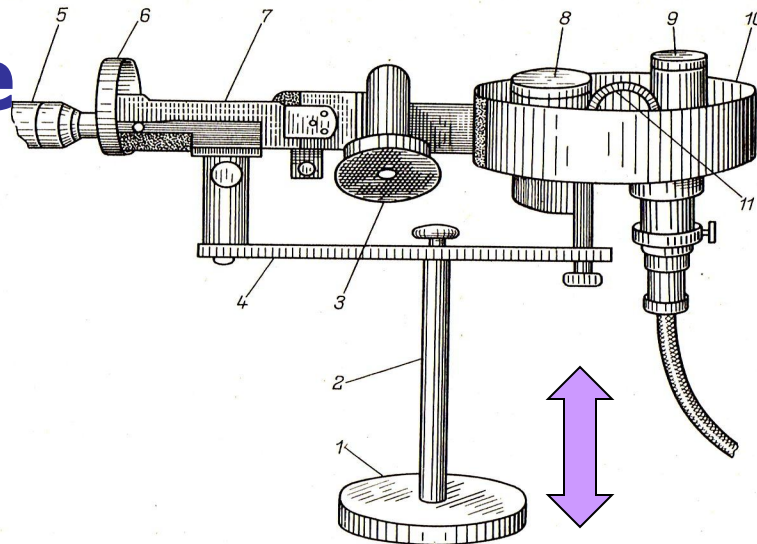
Для получения коллоидных систем нужно соблюдать условия:

- 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), химические соединения (многоатомные спирты и др.). Почему?

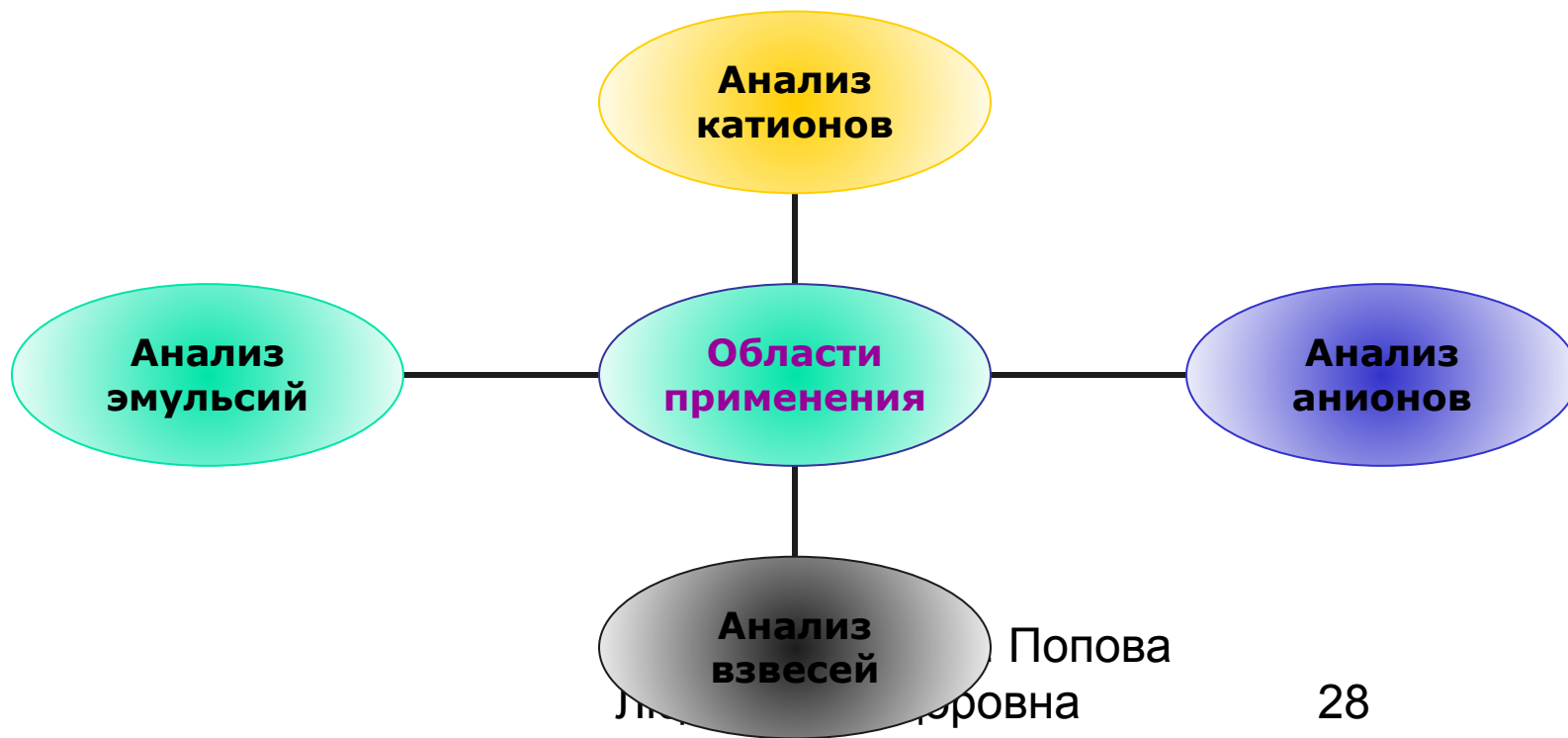
Оборудование



**ФЭК
марки КФК-2**



Нефелометр



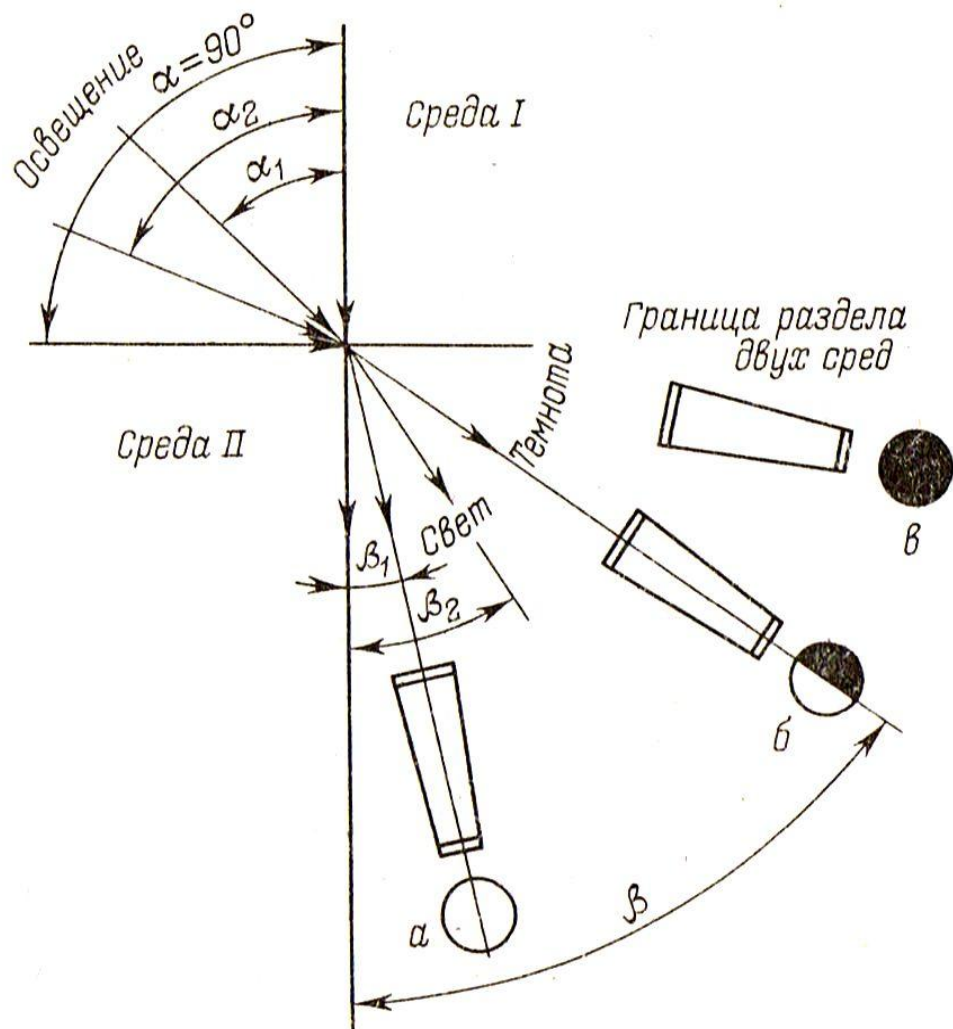
Попова

Л.П. Поповна

Современные нефелометры и ФЭК



Рефрактометрия



Преломление света на границе раздела двух сред

8. Попова

Рефракция – явление преломления света на границе раздела двух сред, различных по оптической плотности.

Рефрактометрия – метод, основанный на измерении показателя преломления света.

**Факторы,
влияющие
на n_D**

**Внешние
условия**

**Свойства
вещества**

**Длина волны
падающего
света**

**Плотность
вещества**

Температура

**Поляризуемост
ь
молекулы**

**Диэлектрическая
проницаемость
среды**

**Концентрация
раствора**

Внешние условия

- В справочниках можно найти запись: $n^{25}_{589} = n_D^{20}$.
Здесь 25, 20 – это температура; 589 нм или D – это длина волны или желтая D-линия в спектре натрия. Это указывает на зависимость показателя преломления от t^0 и λ .
- Зависимость показателя преломления от λ называют дисперсией (D).
- Частная дисперсия $D = (n_{\lambda 2} - n_{\lambda 1})$ используется для идентификации веществ.
- Удельная дисперсия (S): $S = (D/\rho) \cdot 10^4$ – характеристика преломляющих свойств вещества.
- С увеличением t^0 n_D уменьшается, поэтому рефрактометры снабжены устройством для термостатирования. Можно и расчетным способом пересчитать n_D с одной t^0 на другую, используя формулу:

$$n_D^{20} = n_D^t - (20 - t^0) \cdot 0,0002.$$

ММКОС. Л.К. №8. Попова

Людмила Федоровна

- Волновая теория света **связывает n_D с диэлектрической проницаемостью среды (ϵ):**

$$\epsilon = (n_D)^2$$

ϵ зависит от поляризуемости молекул и дипольного момента, поэтому n_D зависит от природы вещества.

Свойства вещества

- n_D связан с плотностью вещества (ρ).** Эти два параметра изменяются **симбатно**: с ростом ρ увеличивается n_D : **$f(n_D) = r \cdot \rho$** , где r - удельная рефракция.
- Молярная рефракция (R_M): $R_M = r \cdot M$.** Она не зависит от внешних условий.
- Для выражения $f(n_D)$ и расчета R_M широко применяют **формулу Лоренц-Лорентца**:

$$R_M = \frac{(n^2 - 1) \cdot M}{4\pi N_A} \cdot \rho$$

МККОВ Л.К. №2. Лопова
Людмила Федоровна

Рефракция и поляризация

- Для неполярных молекул молярная рефракция (R_M) равна молярной поляризации (P_D): $P_D = R_M$.
- Для полярных молекул $P_D > R_M$ на величину поляризации ориентации (P_O): $P_D = R_M + P_O$.
- R_M определяется только поляризуемостью (α) молекул (зависит от природы вещества), используется для идентификации вещества.
- Рефракция – мера поляризуемости (α) молекул. Она складывается из поляризуемости атомов (ионов), составляющих молекулу.
- Рефракция – аддитивная величина, которая может быть представлена как сумма «рефракций» атомов или групп атомов (ионов), составляющих молекулу сложного вещества, или их связей в сложной молекуле:

$$R_M = \sum R_i = \sum R_{\text{связей}} = \sum R_j$$

МКОС. Л.К. №89 Гопова

Людмила Федоровна

Приборы для определения n_D



Рефрактометр

DR-A1



**Измеряют угол
полного внутреннего
отражения.**

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

МККОС. Л.К. №8. Г
Людмила Федоров



Устройство рефрактометра

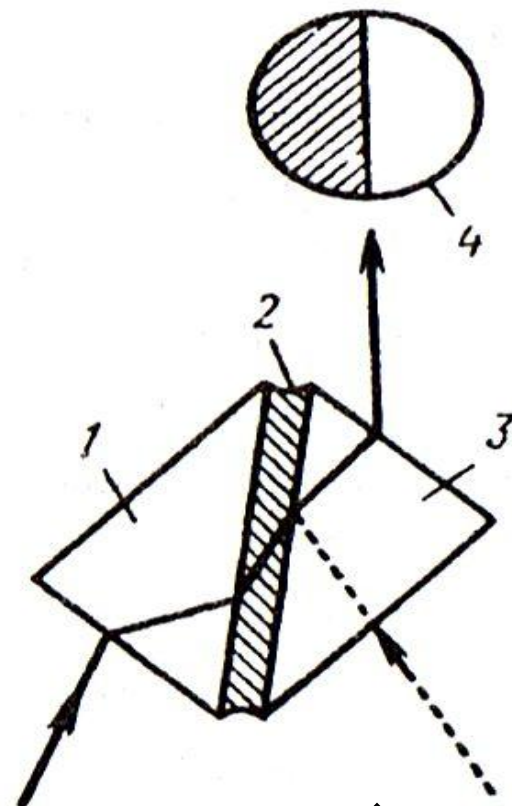
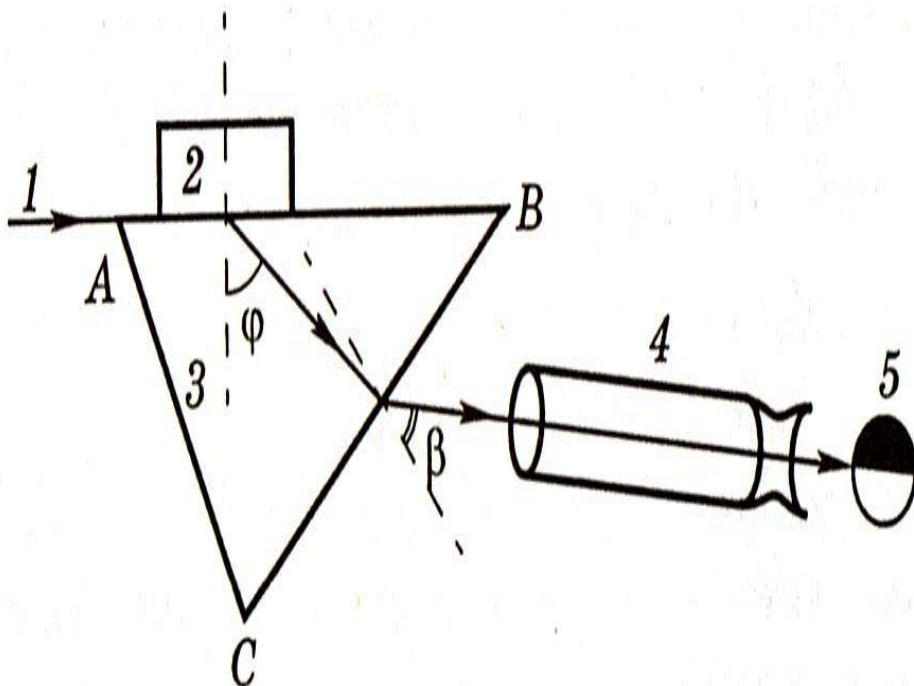


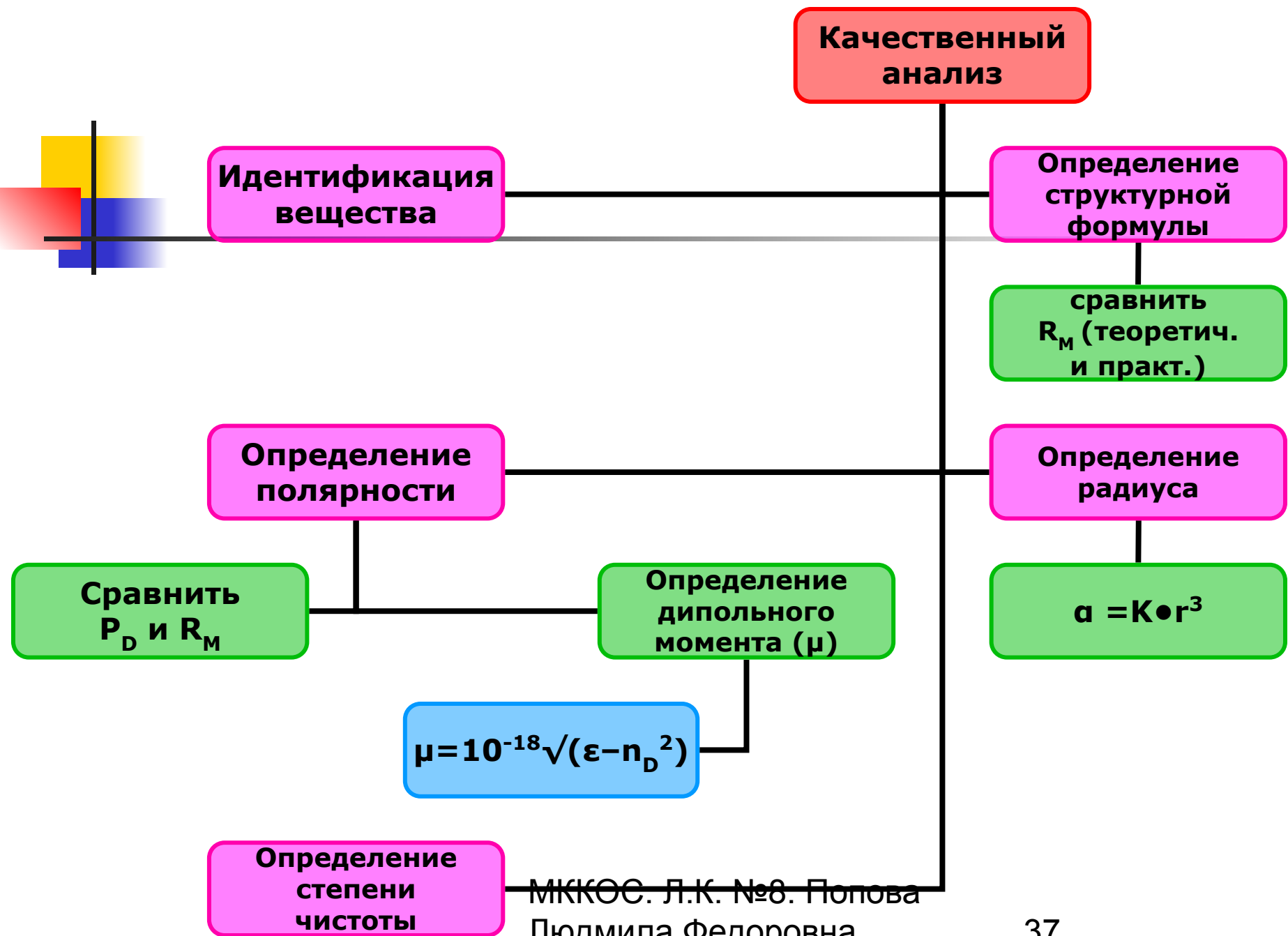
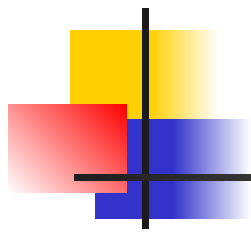
Схема рефрактометра:

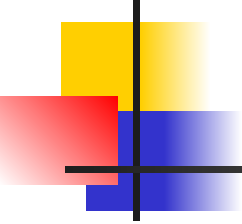
1 – осветительная призма;

2 - слой анализируемой жидкости;

3 – измерительная призма;

4 – поле зрения в измерительной трубе





Количественный анализ

Определение
концентрации
индивидуального
вещества

Определение
рефракции
твёрдого вещества

Способы
стандартов

Способ добавок

Способ
калибровочного
графика

Анализ много-
компонентных
систем

Определение
рефракции растворен-
ного 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**.

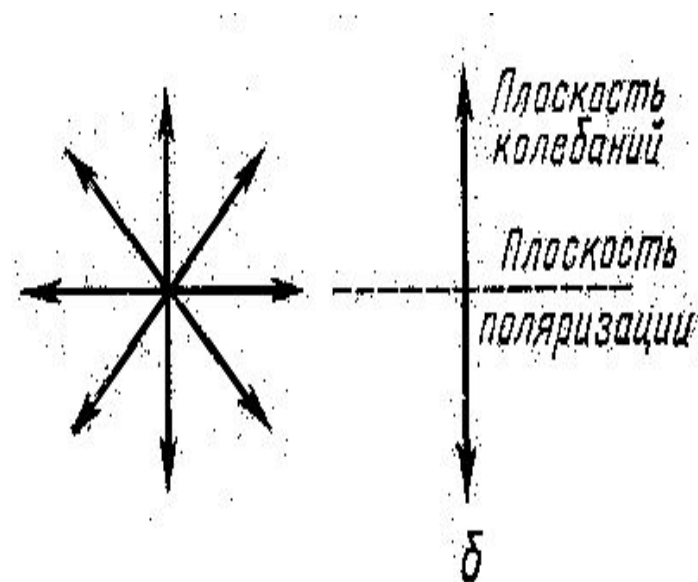


Рис. 5.3. Световые колебания в естественном (а) и поляризованном (б) свете

- **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 эквимоллярная 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: $[\alpha_M] = [\alpha] \cdot M$.

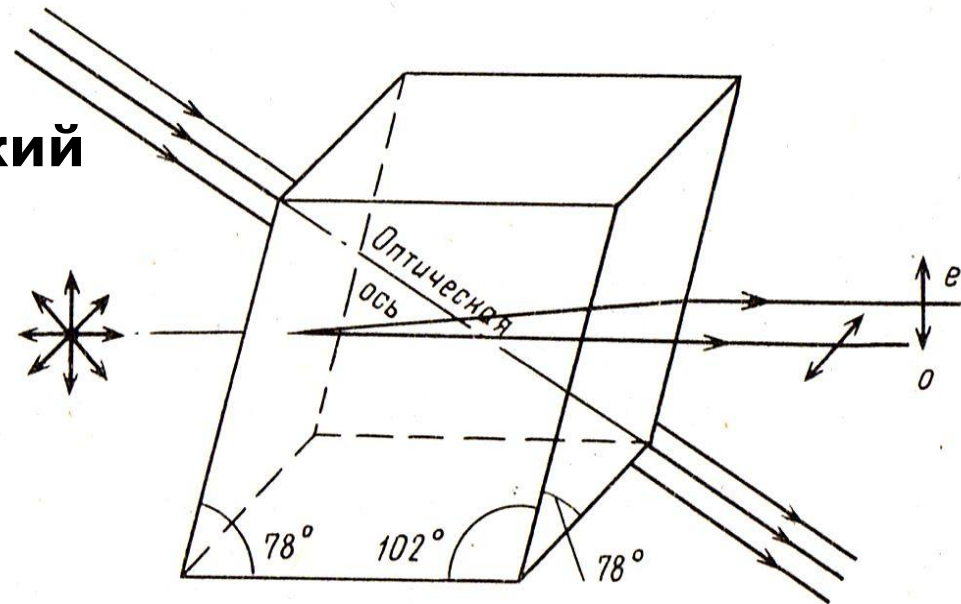
Получение плоскополяризованного света

Плоскополяризованный свет –

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

Поляризация – это определенная ориентация, упорядоченность колебаний.

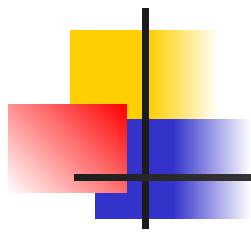
Для получения плоскополяризованного света используют исландский шпат (CaCO_3 – кальцит), обладающий двойным лучепреломлением.



МККО

ЛюдМ

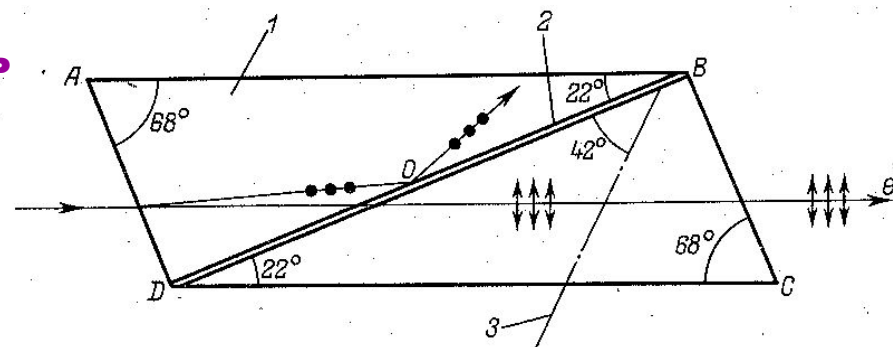
Двойное лучепреломление



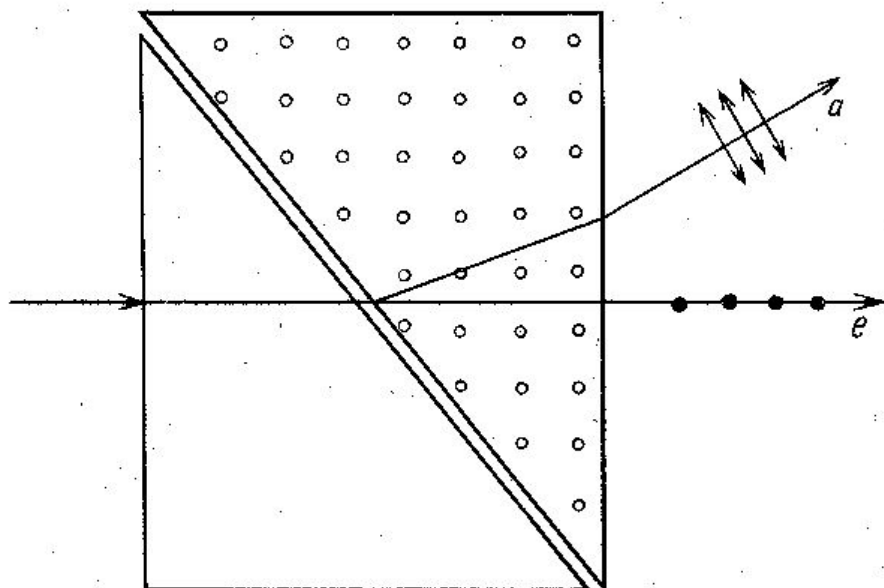
Кристалл распиливают вдоль оптической оси.

Оптическая ось – это такое направление в кристалле, в котором нет двойного лучепреломления.

Обе половинки обрабатывают, придавая им форму призм, и склеивают в направлении оптической оси специальным клеем (канадским бальзамом). Не применяют в УФ.



Призма Николя



Призма из исландского шпата и стекла

Поляроиды – искусственные поляризаторы, представляющие собой тонкие пленки из целлофана или целлулоида с вкрапленными в них иголками минерала графита.

Л.К. №8. Громова
а Федоровна

ПОЛЯРИМЕТРЫ

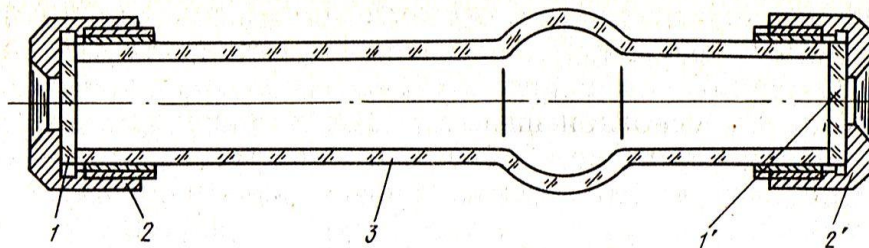
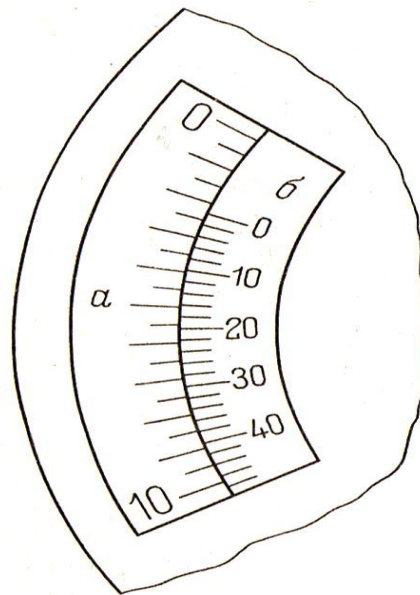
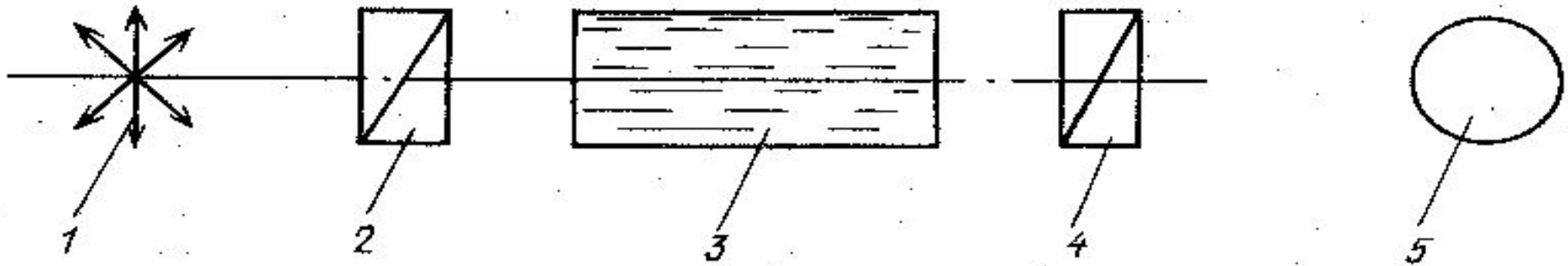


Рис. 1.4.11. Поляриметрическая трубка:

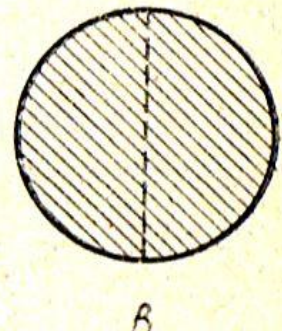
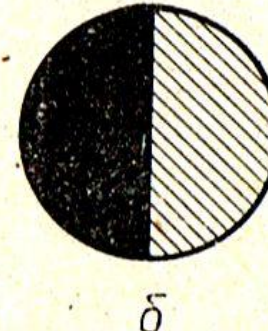
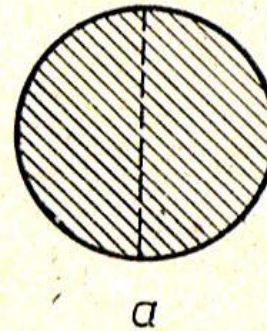
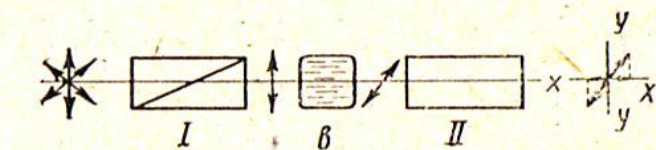
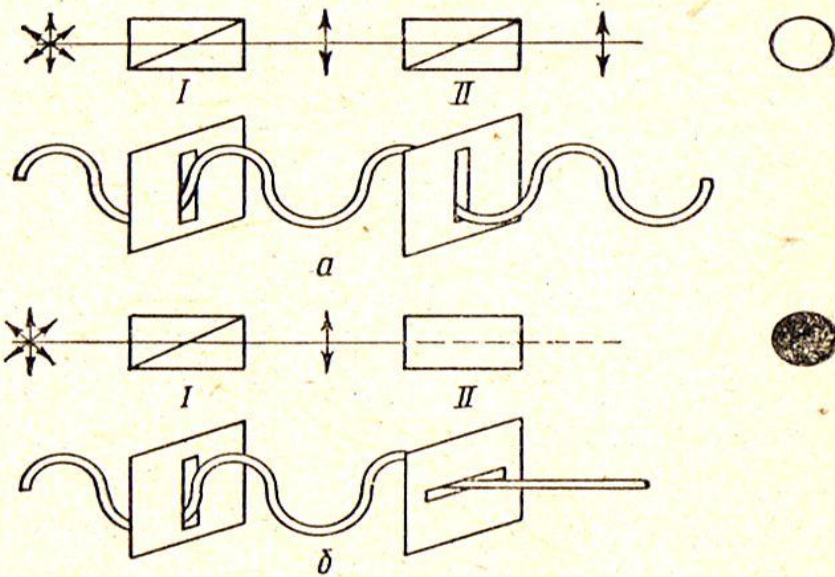
1, 1' – покровные стекла; 2, 2' – гайки; 3 – стеклянная трубка

а

Устройство поляриметра



1 – источник обыкновенного света; 2 – поляризатор; 3 – кювета с раствором; 4 – анализатор; 5 – видимое поле



Л.К. №8. Попова
ла Федоровна

